

2002/N-002  
Abs

# Compounded thermoplastic polymeric materials and fillers

**Patent number:** DE2332583  
**Publication date:** 1974-02-28  
**Inventor:** WILKUS EDWARD VINCENT (US); LEVER RAY CLARENCE (US)  
**Applicant:** GEN ELECTRIC  
**Classification:**  
 - international: B29B1/04  
 - european: B29B7/90, B29B9/02, B29B9/12, C08J3/20H, H01B3/00W9  
**Application number:** DE19732332583 19730627  
**Priority number(s):** US19720273156 19720719

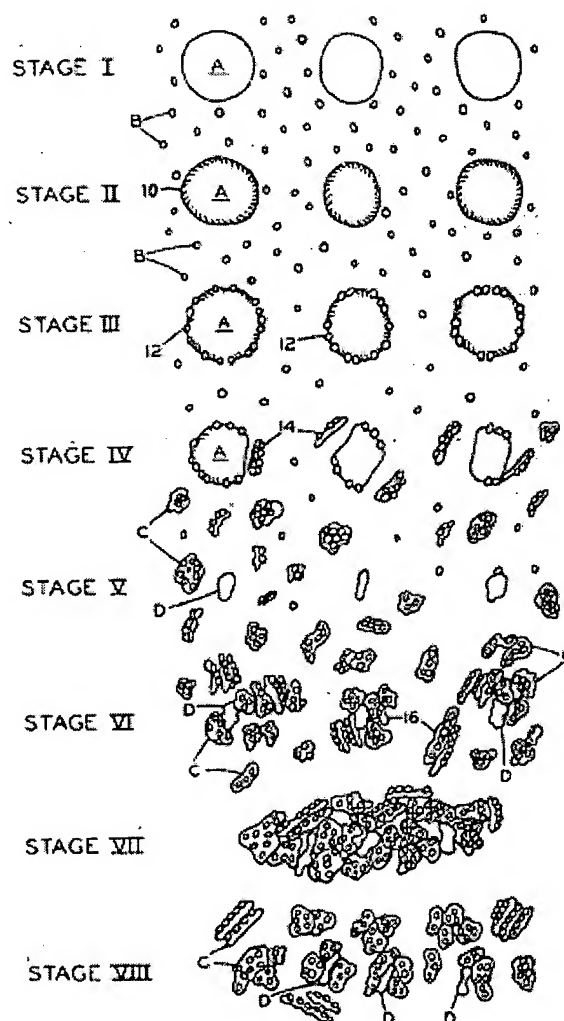
## Also published as:

US3997494 (A1)  
 NL7310025 (A)  
 JP49080141 (A)  
 GB1443461 (A)  
 FR2192897 (A1)

more >>

Abstract not available for DE2332583  
 Abstract of correspondent: **US3997494**

A method of compounding thermoplastic polymeric material and fillers, including additives and agents, and unique compounded products. The compounding method comprises mixing the thermoplastic polymeric material in particulate form with particulate filler, and in progressive sequence melting the surface portion of the thermoplastic particles, blending the filler with said molten surface portion of the thermoplastic particles and removing the resultant blended melt and filler from the surface of the thermoplastic particles. The mixing and melting, and the blending and removing, are continued until the filler is substantially assimilated into the polymeric material and the thermoplastic particles become substantially diminished by melting and blending, or the method can be carried further if desired. The compounded product thus prepared is characterized by a distinctive stratified consistency.



BEST AVAILABLE COPY

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

51

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

Int. Cl.:

B 29 b, 1

2002/N-002

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.: 39 a1, 1/04

10

11

21

22

43

# Offenlegungsschrift 2 332 583

Aktenzeichen: P 23 32 583.9

Anmeldetag: 27. Juni 1973

Offenlegungstag: 28. Februar 1974

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: 19. Juli 1972

33

Land: V. St. v. Amerika

31

Aktenzeichen: 273156

64

Bezeichnung: Verfahren zum Vermischen von thermoplastischen polymeren Materialien und Füllstoffen sowie die damit hergestellten Mischungen

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: General Electric Co., Schenectady, N.Y. (V.St.A.)

Vertreter gem. § 16 PatG: Schüler, H., Dr. rer.nat., Pat.-Anw., 6000 Frankfurt

72

Als Erfinder benannt: Lever, Ray Clarence, Fairfield; Wilkus, Edward Vincent, Trumbull; Conn. (V.St.A.)

DI 2332583

Dr. rer. nat. Horst Schüler  
PATENTANWALT

6 Frankfurt/Main 1, 26. Juni 1973  
Niddastraße 52 Dr. Sb./hö  
Telefon (06 11) 23 72 20  
Postscheck-Konto: 282 420 Frankfurt/M.  
Bank-Konto: 225/0389  
Deutsche Bank AG, Frankfurt/M.

2442-41D-118 2332583

GENERAL ELECTRIC COMPANY  
1 River Road  
SCHENECTADY, N.Y./U.S.A.

---

Verfahren zum Vermischen von thermoplastischen polymeren Materialien und Füllstoffen sowie die damit hergestellten Mischungen

---

1-  
Üblicherweise wird das Vermischen thermoplastischer polymerer Materialien oder das Zumischen der einzelnen Bestandteile zu einer solchen Zusammensetzung unter Verwendung sehr teurer und massiver Vorrichtungen durchgeführt, wie einem Banbury-Mischer oder einem ähnlichen großvolumigen Innenmischer oder einem offenen Walzenmischer. Die Einrichtungen und Verfahren hierfür sind ähnlich denen, die im allgemeinen beim Mischen von Elastomeren oder Gummis angewendet werden. Bei solchen konventionellen Mischverfahren werden große Massen des polymeren oder elastomeren Materials, z.B. Klumpen von etwa 150 bis 250 kg durch Hitzeeinwirkung erweicht und geknetet, um die Zähigkeit des Materials bis zu einer bearbeitbaren plastischen Konsistenz zu verringern und danach gibt

409809/0836

2332583

man die anderen einzumischenden Bestandteile hinzu und arbeitet diese in den erhaltenen plastischen Körper unter intensivem Kneten ein.

Bearbeitet man solche großen Mengen in üblichen Produktionsvorrichtungen dieser Art, dann wird der Gesamtarbeitsgang und seine Kontrolle so schwerfällig, daß viele kommerzielle Fabrikationsarbeitsgänge eine Kombination von zwei oder mehr Arten von Mischern erfordern, wie z.B. einen Banbury-Mischer, gefolgt von einem Walzenmischer und einer Pellets erzeugenden Vorrichtung, womit das Vermischen in einer Reihe separater Vorrichtungen und Stufen ausgeführt wird.

Auch erfordert die Komplexizität der Durchführung der üblichen Mischarbeitsgänge mit solchen Vorrichtungen begrenzter Flexibilität viel und gut ausgebildetes Bedienungspersonal. So ist z.B. die schwer bearbeitbare Konsistenz eines typischen polymeren Materials und seine Aufnahmefähigkeit beim Vermischen mit anderen Bestandteilen in starkem Maße von den inneren Temperaturen und der Hitzekontrolle innerhalb seiner Masse abhängig. Darüber hinaus kann seine Aufnahmefähigkeit beim Vermischen auch in wechselndem Maße durch die Art und Menge der zugegebenen Ingredienzien neben anderen möglichen variablen Faktoren beeinflußt werden. Daher erfordert die Handhabung solch großer Massen polymeren Materials, wie dies bei den meisten kommerziellen Verfahren geschieht, ein geschicktes Ausbalancieren der Bedingungen beim Mischen, damit die internen Temperaturen innerhalb einer so voluminösen Masse und die Verteilung der zugefügten Ingredienzien keine nachteiligen Auswirkungen mit sich bringen. Ein Übermischen führt zum Abbau der polymeren Zusammensetzungen, bedingt durch die übermäßige mechanische Einwirkung, die zu einem Zerreißen und/oder Abscheren der Molekularstruktur des Polymers führt und/oder zu einem Überhitzen des polymeren Materials oder der darin enthaltenen Ingredienzien aufgrund der durch das fortgesetzte Vermischen im Inneren erzeugten zusätzlichen Wärme. Das Vermischen sollte daher gleich beendet werden, wenn ein angemessener Grad der Dispersion

409809/0836

der zuzumischenden Bestandteile in der polymeren Masse erzielt worden ist.

Darüber hinaus ist das das knetende Vermischen, wie es in einem Banbury-Innenmischer oder auf einem Walzenmischer geschieht, nicht besonders wirksam bei dem Zerteilen kleiner Agglomerate, die üblicherweise aufgrund von Lagerung und Handhabung in den fein verteilten Füllstoffen vorhanden sind, wodurch wahrscheinlich eher Agglomerate von Füllstoffteilchen in dem polymeren Material dispergiert und mit diesem vermischt werden als im wesentlichen einzelne Füllstoffteilchen.

Es ist auch mit anderen Mischsystemen oder -vorrichtung<sup>en</sup> zum Vermischen thermoplastischer Materialien versucht worden, die Nachteile der vorbeschriebenen üblichen Systeme oder Vorrichtung<sup>en</sup> zu überwinden, doch hat ihre Anwendung sich nicht als ausreichend wirksam oder kostenverringend erwiesen, um die seit langer Zeit bestehenden Systeme ersetzen zu können.

So nimmt z.B. die US-Patentschrift 3 373 139 Bezug auf die bekannten Verfahren unter Verwendung üblicher Mischvorrichtungen, wie Walzenmischern und Knetmischern und beschreibt die Herstellung härthbarer Polyolefin-Zusammensetzungen mittels einer davon verschiedenen Einrichtung, bei der die verbesserte Verteilung des Härtungsmittels für das Polymer die Hauptaufgabe ist. In dieser Patentschrift ist ein Verfahren beschrieben, bei dem ein Polyolefinmaterial, vorzugsweise in Pulverform, zusammen mit allen anderen Ingredienzien außer dem Härtungsmittel bis zu einem sogenannten "Sinterpunkt" in einem rasch rotierenden Eddy-Mischer erhitzt wird. Nach Erreichen des "Sinterpunktes" wird das Erhitzen der Mischung beendet und man kühlt sie ab, woraufhin das Härtungsmittel unter fortgesetztem Mischen eingeführt wird. Der "Sinterpunkt" wird in dieser Patentschrift beschrieben als benachbart dem Erweichungspunkt des entsprechenden Polymers. Dies scheint mit der Standarddefinition in Übereinstimmung zu stehen, nach der der Sinterpunkt als der Punkt definiert ist, bei dem ein Material

409809/0836

durch Erhitzen zusammenhängend wird, ohne zu schmelzen. Neben einer merklichen Änderung der Bedienung beim Wechsel vom Erhitzen zum Abkühlen bei einer Stufe, die von verschiedenen Erweichungstemperaturbereichen für verschiedene thermoplastische Materialien abhängt, zusammen mit der damit verbundenen Verantwortlichkeit des Bedienungspersonals für diese Änderung, scheint es, daß nach dem Verfahren dieser Patentschrift das thermoplastische Pulver erweicht oder gesintert wird, woraufhin es zu einer zusammenhängenden Plastik integriert, die ähnlich der ist, die mit den üblichen Mischvorrichtungen, wie einem Banbury-Mischer, erhalten werden. Darüber hinaus ist die nach dem Verfahren der genannten Patentschrift bevorzugte Pulverform für das polymere Material die teuerste Form für solche Materialien, wodurch die Kosten zusätzlich erhöht werden.

Weiter sind verschiedene Wirkungen rascher oder mit hoher Geschwindigkeit rotierender Schaufelradmischer, wie dem der US-PS 2 945 634/<sup>auf</sup>thermoplastische Teilchen und Additive beschrieben. So ist z.B. in der US-Patentschrift 3 484 262 sowie in dem Artikel von G.L. Levy im "Wire Journal" mit dem Titel "Verbesserung des trockenen Mischens von Drahtisolations-PVC" vom August 1971, Seiten 39 bis 43 darauf hingewiesen, daß solche Hochgeschwindigkeits-Mischvorrichtungen oder die dadurch geschaffenen Bedingungen, die in der US-Patentschrift 3 484 262 als Abriebs-Adhäsions-Verfahren (im Englischen "abrasive adhesion method" genannt) bezeichnet sind, zu einem Produkt führen, bei dem die Additive, wie Pigmente oder Füllstoffe gewaltsam in die Oberfläche der Polymer-  
teilchen getrieben und dort physikalisch eingebettet werden. So wird z.B. in der US-Patentschrift 3 484 262 festgestellt, "daß das Pigment lediglich an den Oberflächenbereichen der Teilchen des polymeren Materials haftet, wobei das Haften das Einschließen von Pigment in Oberflächenvertiefungen in den äußeren Bereichen des Teilchens einzuschließen scheint", und der Autor des Artikels schließt, daß das intensive Hochgeschwindigkeitsmischen "die Füllstoffteilchen veranlaßt, fest an der Oberfläche der Polymerteilchen zu haften", die zweifellos durch die erweichende Wirkung des

409809/0836

verwendeten Weichmachers aufnahmefähiger gemacht worden ist.

Eine weitere Art des Vermischens thermoplastischer Materialien mit festen Füllstoffen ist in den US-Patentschriften 2 445 928 und 2 572 068 vorgeschlagen, bei denen das thermoplastische Material geschmolzen und die erhaltene Flüssigkeit fein auf den festen Füllstoff gesprüht wird, während die festen Füllstoffteilchen mittels einem hochtourigen Rührer in Luft suspendiert sind. Da die suspendierten Füllstoffteilchen der Kollision mit dem verflüssigten Kunststoff ausgesetzt sind, bezeichnet man das Aneinanderhaften als durch Zusammenstoßen verursacht. Dieses Verfahren erfordert jedoch ein separates Schmelzsystem und eine Sprüheinrichtung neben anderen ziemlich komplizierten Ausrüstungsbestandteilen, die in diesen Patenten beschrieben sind.

Die vorliegende Erfindung schlägt demgegenüber ein verbessertes Verfahren zum Vermischen thermoplastischer polymerer Materialien mit Füllstoffen einschließlich im wesentlichen aller Arten von Teilchen von Additiven oder Mitteln vor. Das erfindungsgemäße Verfahren ist in seiner Anwendung sehr flexibel und im wesentlichen frei von genauen Arbeitsbedingungen, und dadurch werden die Anforderungen an das Bedienungspersonal verringert ebenso wie die Wahrscheinlichkeit oder Häufigkeit irgendwelcher Fehler bei der Durchführung des Verfahrens. Wenn das Verfahren nach der vorliegenden Erfindung nicht bis zu dem Punkt fortgesetzt worden ist, bei dem ein ausreichender Vermischungsgrad erzielt worden ist, dann kann das Verfahren einfach ohne irgendwelche nachteiligen Wirkungen wieder aufgenommen werden und bis zu einem gewünschten Endpunkt fortgeführt werden. Andererseits ergibt ein über das erforderliche Maß hinaus fortgesetztes Vermischen keine nachteiligen Wirkungen für das erhaltene Produkt.

Dieser Spielraum bei der Dauer des Verfahrens ist in erster Linie der einmaligen Art des Verfahrens nach der Erfindung zuzuschreiben, bei der das Verfahren nur bis zu einem leicht festzustellenden Endpunkt fortgeführt oder nach einer Unterbrechung bis zu

409809/0836



diesem Punkt wieder aufgenommen werden muß, das jedoch andererseits auch beträchtlich über diesen Punkt hinausgeführt werden kann, ohne eine andere Wirkung als eine graduelle Verminderung der einmaligen Struktur der Produkte, wenn diese sich einer im wesentlichen kontinuierlichen Phase annähert, ähnlich der bekannter Produkte und vergleichbar dem im wesentlichen homogenen Zustand, der durch längeres Vermischen mit einem Banbury-Mischer erhalten wird.

Kurz gesagt umfaßt das Mischverfahren der vorliegenden Erfindung das Vermischen von Teilchen des thermoplastischen Materials mit Füllstoffteilchen, während die Oberflächenbereiche der thermoplastischen Teilchen geschmolzen werden, woraufhin sich der Füllstoff mit der schmelzenden Oberfläche der thermoplastischen Teilchen vermischt und die erhaltene oberflächliche Mischung von Oberflächenschmelze und Füllstoff durch die abtragende Wirkung des Vermischens von den darunterliegenden thermoplastischen Teilchen entfernt wird. Dieses Verfahren des Vermischens und Schmelzens wird fortgesetzt mit nacheinanderfolgendem Oberflächenschmelzen, Vermischen von Schmelze und Füllstoff und Wegführen der vermischten Bestandteile, womit die thermoplastischen Teilchen fortschreitend verkleinert werden und der Füllstoff aufgebraucht wird, bis schließlich der gesamte Füllstoff im wesentlichen verbraucht und die Teilchen des thermoplastischen Materials durch das Schmelzen und Wegführen der geschmolzenen Bereiche im wesentlichen abgetragen sind. Bei diesem Grad des Vermischens liegt ein Mischprodukt mit einzigartigen strukturellen Systemen vor, die Kohäsionskörper-Teilchen willkürlicher Größenverteilung der miteinander vermischten Ingredienzien umfassen, kombiniert in unterschiedlichen physikalischen Mustern diskontinuierlicher Polyphasen, die einander durchsetzen und diskrete Mischphasen aus polymerem Material und Füllstoff umfassen, die das polymere Material und den Füllstoff in geschichteten Anordnungen einschließen sowie Zwischenphasen im wesentlichen aus polymerem Material aufweisen. Ein weiteres Mischen führt zum Zerkleinern der Teilchen willkürlicher Größe zu einem feineren und gleichmäßigeren Bereich und ein ausgedehntes

409809/0836

Mischen danach führt zu einer graduellen Verringerung der diskontinuierlichen Polyphasen der beschriebenen Mischung, wobei eine im wesentlichen kontinuierliche Phase und eine homogene Konsistenz erhalten wird.

Die vorliegende Erfindung umfaßt weiter die Herstellung härtpbarer polymerer Mischungen und das Härten der härtpbaren polymeren Mischungen, die mit dem verbesserten Mischverfahren nach der vorliegenden Erfindung erhalten wurden sowie das Formen oder die andere Herstellung von Produkten aus den Mischungen dieses Verfahrens sowohl ungehärtet als auch gehärtet und insbesondere die Herstellung elektrisch isolierter Leiter unter Verwendung der einzigartigen polymeren Mischungen der vorliegenden Erfindung, wobei ihre unterschiedlichen Eigenschaften besonders deutlich werden.

Die Erfindung wird nachfolgend unter Bezugnahme auf die Zeichnung näher erläutert. Im einzelnen zeigen:

Fig. 1 eine schematische Darstellung der Reihenfolge und Stufen der Ingredienzien durch das erfindungsgemäße Mischverfahren,

Fig. 2 und 3 Abbildungen eines Querschnittes der gleichen vermischten Ingredienzien bei 800-facher Vergrößerung, wobei Fig. 2 ~~die kontinuierliche homogene Phase eines bekannten Produk-~~tes wiedergibt und Fig. 3 das Schichtsystem der bevorzugten Produkte der vorliegenden Erfindung darstellt und

Fig. 4 eine perspektivische Ansicht eines Teiles eines metallischen Leiters, der mit einem Mischprodukt isoliert ist, das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhalten wurde.

Das Verfahren zum Vermischen thermoplastischen Materials mit Füllstoff nach der vorliegenden Erfindung umfaßt in erster Linie das Vermischen von Teilen des thermoplastischen polymeren Materials mit Füllstoffteilchen und während des Mischens das fortschreitende Schmelzen der Oberflächenbereiche der thermoplastischen Teile, wo-

409809/0836

durch das Vermischen zum Anhaften der Füllstoffteilchen an den zähflüssigen geschmolzenen Oberflächenbereichen der thermoplastischen Teile und zu deren Vermischen damit führt und außerdem die Mischung aus polymerer Schmelze und Füllstoff von der Polymerteile-Substruktur entfernt wird.

Für diesen Zweck ist, im wesentlichen jede Mischvorrichtung brauchbar, die eine ausreichende Bewegung schafft, um ein intensives Durchsetzen zwischen den Teilen des thermoplastischen polymeren Materials und des Füllstoffes aufrecht zu erhalten. Um jedoch die Durchführung des gesamten Mischverfahrens zu beschleunigen und aus weiter unten noch näher zu erläuternden Gründen ist es jedoch sehr bevorzugt, daß das Mischen in einem Kreiselmischer hoher Energie und hoher Geschwindigkeit durchgeführt wird, z.B. der Henschel-Mischvorrichtung nach der US-Patentschrift 2 945 634, die geeignet ist für die Durchführung einer sehr kräftigen Durchsetzung von Teilchen. Diese Art Mischvorrichtung arbeitet im allgemeinen mit Kreisgeschwindigkeiten innerhalb des ungefähren Bereiches von etwa 1000 bis 2000 Umdrehungen pro Minute.

Die zum Schmelzen der Teile des thermoplastischen polymeren Materials erforderliche Hitze kann im wesentlichen jeder Quelle oder Kombination von Quellen entnommen werden. Sie kann entweder durch die Reibung der kollidierenden Teilchen intern erzeugt oder von einer externen Wärmequelle zugeführt werden oder beides und man kann die Ingredienzien auch unter Verwendung irgendeiner dieser Quellen in geeigneter Weise vorerhitzen, um die Geschwindigkeit zur Vervollständigung des Verfahrens zu beschleunigen. Das bevorzugte Vorgehen bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens umfaßt die interne Erzeugung mindestens eines Teiles der erforderlichen Wärmeenergie durch intensives mechanisches Zerreiben der Teile des polymeren Materials und durch die Wirkung des Vermischens und Kollidierens mit dem Füllstoff bei hohen Energien und Geschwindigkeiten. Ein wirksames internes Erhitzen allein durch Teilchenzerkleinerung, das ausreicht, um das erforderliche Schmelzen der meisten thermoplastischen polymeren Materialien zu bewir-

409809/0836

ken, ist mit dem Henschel-Mischer bei hohen Kreiselgeschwindigkeiten möglich.

Um die Geschwindigkeit des erfindungsgemäßen Verfahren zu erhöhen, ist es jedoch bevorzugt, die intern erzeugte Wärme durch zusätzliche Heizeinrichtungen, wie Erhitzer oder Wärmequellen, zu vergrößern, wobei diese Heizeinrichtungen innerhalb oder um den Mischbehälter herum angeordnet sind, um wirksamer die Temperatur des thermoplastischen Materials bis zu dessen Schmelzbereich zu erhöhen. Die Verwendung solcher zusätzlichen Heizquellen zur Beschleunigung der Geschwindigkeit des Verfahrens ist besonders dann von Bedeutung, wenn man einige der höher schmelzenden thermoplastischen polymeren Materialien vermischen will.

Zusätzlich zur Gewährung der Vorteile einer praktischen Quelle sehr wirksamer Mengen intern erzeugter Wärme zur Unterstützung des Schmelzens des thermoplastischen polymeren Materials sind die Kreismischer hoher Energie und hoher Geschwindigkeit, wie sie oben beschrieben wurden, am wirksamsten hinsichtlich anderer Aspekte des erfindungsgemäßen Verfahrens und insbesondere bei der Teilchenzerkleinerung und Schaffung einer Turbulenz, die rasch das Abtragen der thermoplastischen polymeren Teilchen bewirkt.

---

Die Wirkung des beschriebenen Vermischens und Schmelzens sowie die diesen zuordenbaren physikalischen Phänomene, welches die Basis der vorliegenden Erfindung umfaßt, wird nachfolgend unter Bezugnahme auf Fig. 1 näher erläutert, welche die Reihenfolge und Stufen der Materialien und die Wirkungen bei ihrem Vermischen gemäß der vorliegenden Erfindung darstellt.

Anfänglich durchsetzen und/oder kollidieren die Teilchen des thermoplastischen polymeren Materials A und die Füllstoffteilchen B einfach miteinander als Folge der Bewegung beim Mischen, wie dies als Stufe I in Fig. 1 dargestellt ist, bis die Temperatur der thermoplastischen polymeren Teile, sei es durch Zerkleinerung oder Zuführen von Wärme von außen, bis zum Schmelzen der speziell-

409809/0836

len thermoplastischen polymeren Zusammensetzung erhöht ist, wobei ein fortschreitendes Erweichen und Flüssigwerden der Oberflächenbereiche der thermoplastischen polymeren Teilchen stattfindet. Dies ist als Stufe II dargestellt, worin der äußere oder Oberflächenbereich 10 des thermoplastischen Teilchens A im wesentlichen geschmolzen ist und so zähflüssig wurde.

Der mit den thermoplastischen polymeren Teilchen A in dieser Stufe zusammentreffende Füllstoff B wird durch Adhäsion der Füllstoffteilchen an den aufnahmefähigen weichen und geschmolzenen zähflüssigen Oberflächenbereichen der thermoplastischen Teilchen leicht damit vermischt. Diese Wirkung ist als Stufe III dargestellt, in der die klebrige Oberfläche 10 der polymeren Teile A den damit zusammentreffenden Füllstoff B adhäsiv umfaßt, wobei ein äußerer Bereich 12 aus miteinander vermishtem Füllstoff und Polymer-schmelze gebildet wird, der zusammengesetzt ist aus einer Ablagerungsschicht von Füllstoff, die an einem Oberflächenfilm geschmolzenen polymeren Materials haftet. Der Abrieb der einander durchsetzenden und zusammenstoßenden Ingredienzien führt während des Vermischens zu einer kontinuierlichen Entfernung schalenförmiger Bereiche der Mischung aus Füllstoff und polymerer Schmelze wegen der dichteren Masse der kombinierten Mischung aus Füllstoff und polymerer Schmelze 14, wobei sich diese Mischung in bruchstückartigen Teilen von dem unmittelbar darunterliegenden weichen/geschmolzenen polymeren Material auf der Teilchen-Substruktur abtrennt. Diese Abtrennung ist als Stufe IV dargestellt. Diese bruchstückartigen Segmente 14 bilden eine neue physikalische Phase C des Systems, nämlich eine Mischung aus Füllstoff und geschmolzenem Polymer, die typischerweise in Form einer im wesentlichen einzigen Schicht oder Ablagerung von Füllstoffteilchen, die an einem Film zähflüssiger Schmelze des polymeren Materials haften, vorkommt.

Wegen der Art ihrer Bildung, bei der eine Schicht oder Ablagerung des Füllstoffes an einer Oberfläche geschmolzenen polymeren Materials haftet, umfassen die bruchstückartigen Mischsegmente Grund-

409809/0836

einheiten, deren Struktur vorwiegend im wesentlichen aus schichtartig angeordnetem Füllstoff besteht, der adhäsiv durch eine filmartige Masse thermoplastischen Materials umfaßt wird. Die Eigenschaften der Mischung, die durch das erfindungsgemäße Verfahren erzeugt werden, beruhen in erster Linie auf dieser einzigartigen Struktur der Mischphase oder deren Agglomeration, wenn diese, wie nachfolgend erläutert, aufbewahrt wird.

Das Vermischen der Teile thermoplastischen polymeren Materials A mit dem Füllstoff B und das Schmelzen des thermoplastischen polymeren Materials wird in Anwesenheit der dabei entstehenden Mischung fortgesetzt, bis im wesentlichen der gesamte Füllstoff durch Vermischen mit geschmolzenem polymerem Material aufgenommen worden ist und die Teile des polymeren Materials durch Schmelzen im wesentlichen verbraucht sind, unabhängig von weiterem Vermischen mit Füllstoff, wenn der Füllstoff schon vorher aufgebraucht wurde. Das Vermischen des erfindungsgemäßen Verfahrens umfaßt daher ein fortgesetztes Mischen und Schmelzen, um ein fortschreitendes Vermischen und Entfernen der Mischung von den Polymerteilchen zu bewirken, was so lange ausgeführt wird, bis der Füllstoff durch das Mischen im wesentlichen verbraucht wurde, so daß im wesentlichen kein freier oder unvermischter Füllstoff zurückbleibt und die Teilchen des polymeren Materials durch Schmelzen im wesentlichen aufgebraucht sind. Das restliche geschmolzene, im wesentlichen jedoch unvermischte polymere Material ist in Stufe V und den folgenden Stufen der Fig. 1 als Phase D gezeigt. Es findet daher eine fortschreitende Wirkung auf die Materialien statt, nachdem einmal der Schmelzbereich des jeweiligen thermoplastischen Polymers erreicht ist, doch ist es nicht notwendig, das Vermischen ohne Unterbrechungen bis zum Ende zu führen, nachdem man es einmal begonnen hat, sondern man kann in im wesentlichen jeder Stufe des Verfahrens aufhören und danach ohne nachteilige Wirkungen, ausgenommen einem Zeitverlust, wieder weiter vermischen.

Das Ausmaß, bis zu dem das Vermischen durchgeführt wird, kann jedoch den Erfordernissen für gegebene Mischprodukte angepaßt wer-

409809/0836

den. Wenn z.B. das Mischprodukt einem weiteren Mischvorgang unterworfen werden kann, wie dies in einigen Extrusionsvorrichtungen oder anderen Verfahren vorkommt, kann es unnötig sein, das Vermischen so weit fortzusetzen, daß der gesamte Füllstoff durch Vermischen mit dem polymeren Material aufgenommen ist und/oder daß das gesamte polymere Material durch Schmelzen aufgebraucht ist. Zur Definition der vorliegenden Erfindung kann daher ausgeführt werden, daß das Mischverfahren nur bis zu einem Ausmaß durchgeführt werden sollte, daß mindestens ein Hauptteil von mehr als 50 % des Gesamtfüllstoffes durch Vermischen mit dem polymeren Material aufgebraucht ist und auch daß mindestens eine Hauptmenge von mehr als 50 % des polymeren Materials durch Schmelzen verbraucht ist.

Das Vermischen des Füllstoffes mit dem geschmolzenen Oberflächenmaterial der polymeren Teilchen und die Entfernung der Mischung von der darunterliegenden Struktur der polymeren Teilchen bis der Füllstoff im wesentlichen aufgebraucht und die polymeren Teilchen durch Schmelzen im wesentlichen verschwunden sind, wobei sich die neuen Phasen der vermischten Bestandteile C und geschmolzenen polymeren Materials D gebildet haben, ist in Stufe V der Fig. 1 dargestellt. In dieser Stufe hat das Produkt die Konsistenz feuchten Sandes..

---

Es ist zu beachten, daß die zweidimensionale Darstellung in Fig. 1 die unterschiedliche Schichtstruktur, die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren in den Mischphasen entsteht, nicht richtig wiedergeben kann. Diese Schichtstruktur der Mischphasen umfaßt eine Schicht oder Ablagerung von Füllstoffteilchen, die verbunden sind mit filmartigen Segmenten geschmolzenen Polymers oder die geschichteten Einheiten, die aus einer Vielzahl solcher zusammengeballter Mischsegmente zusammengesetzt sind.

Offensichtlich wegen der generell klebrigen zähflüssigen Natur des geschmolzenen polymeren Materials während des Mischens und Schmelzens weisen die bruchstückartigen Segmente der vermischten

409809/0836

Bestandteile eine merkliche Tendenz auf, sich rasch miteinander zu verbinden und so Zusammenballungen willkürlicher Größe der Mischphase C allein zu bilden und sich auch mit Körpern geschmolzenen polymeren Materials, das die Phase D umfaßt, zu verbinden und auf diese Weise diskontinuierliche Polyphasen-Agglomerate der Mischphase C allein oder zusammen mit der geschmolzenen polymeren Phase D zu bilden, wobei dann letztere, wie in Stufe VI gezeigt, eingestreut ist und die getrennte Form, in der sie zuerst gebildet und in Stufe V dargestellt ist, nicht mehr beibehält. Die zusammengeballten Segmente umfassen üblicherweise relativ große weiche Klumpen. Eine kurze Fortführung des Vermischens, verbunden mit einer Verringerung der Temperatur des Materials, verkleinert jedoch die willkürlichen Agglomerate zu einem relativ gleichmäßigeren Größenbereich der Teile, wobei dieses Produkt nicht wieder agglomeriert, wenn man es bei Temperaturen unterhalb des Schmelzbereiches des Polymers hält.

Das Mischprodukt, das man beim Durchführen des Vermischens und Schmelzens in dem Maße erhält, wie der Füllstoff aufgenommen wird und die Teile des polymeren Materials durch Schmelzen im wesentlichen verschwinden, unabhängig ob dabei die Agglomerate willkürlicher Größe gebildet werden, die in Stufe VI dargestellt sind oder ob nach kurzem Zerkleinern ein relativ gleichförmigerer Größenbereich erhalten wird, besteht aus einem einzigartigen Polyphasensystem von Kohäsionskörper-Teilchen oder Agglomeraten 16 unzusammenhängender Phasen, die ineinander eingelagert sind und diskrete Mischphasen C aus polymerem Material und Füllstoff einschließlic schichtartiger Anordnungen derselben und einige eingelagerte Phasen D aus im wesentlichen polymerem Material umfassen.

Die relativen Anteile von polymerem Material und Füllstoff ebenso wie die Größe des Füllstoffes und der Grad des Vermischens bestimmen das Ausmaß der eingelagerten Phase aus im wesentlichen polymerem Material im System, falls eine solche Phase vorhanden ist.

Andererseits führt ein fortgesetztes Mischen bei ungefähr der

409809/0836



Schmelztemperatur des polymeren Materials dazu, daß die Kohäsionskörper-Teilchen oder deren Agglomerate schließlich miteinander zu einer großen Masse verschmelzen, die bei diesen Mischbedingungen im wesentlichen stabil ist und in Stufe VII gezeigt ist. Das Beenden des Mischens und Abkühlen führt zu einem Körper oder relativ großen Einheiten mit charakteristischer zerreibbarer Konsistenz, wodurch das Material durch milde Bewegung leicht zu Teilchen zerbrochen werden kann, wobei deren Größenbereich entsprechend dem Grad der Zerkleinerung verringert wird.

Wird jedoch das Mischen unter Erhitzen fortgesetzt, dann verschmilzt das Material wieder zu einer einzigen Masse oder einer Vielzahl großer Massen, die beim Abkühlen wieder eine zerreibbare Konsistenz aufweisen, die wieder leicht zu Teilchen zerkleinert werden kann. Die Aufeinanderfolge von Verschmelzen und Zerkleinern kann im wesentlichen beliebig oft wiederholt werden, ohne daß nachteilige Wirkungen auf das vermischte Material die Folge sind, mit Ausnahme einer graduellen Zerstörung des vorherigen charakteristischen Polyphasensystems aus Kohäsionskörper-Teilchen der Ingredienzien, kombiniert in diskontinuierlichen Phasen, die einander durchsetzen und diskrete Mischphasen C mit schichtartigem polymerem Material und Füllstoff und irgendwelche eingestreuten Phasen D aus im wesentlichen polymerem Material umfassen und in dem Maße, in dem die Bestandteile der Mischung fortschreitend ~~gleichförmiger ineinander dispergiert werden, nähert man sich einem~~ Einphasenzustand im wesentlichen durchgehender Homogenität. Durch häufiges Wiederholen der vorgenannten Stufen erhält man außerdem ein Produkt ähnlich dem mit bekannten Innenmischern, wie einem Banbury-Mischer, ohne daß hierzu nach dem erfindungsgemäßen Verfahren der bei den bekannten Verfahren erforderliche Aufwand an Vorrichtungen und Überwachung des Verfahrens zur Vermeidung der Nachteile des Überhitzens und dergleichen erforderlich wäre. In diesem Produkt ist der Füllstoff in im allgemeinen gleichförmiger Weise durch eine zusammenhängende Matrix polymeren Materials verteilt.

409809/0836

Die in der Mischphase vorhandene einzigartige Schichtstruktur umfaßt ein charakteristisches Muster von Schichten aus Füllstoffteilchen, die an filmähnlichen Bereichen des Polymers haften, wobei diese Schichtstruktur dem erfindungsgemäßen Verfahren die Entstehung verdankt.

Fig. 2 der Zeichnung gibt einen Querschnitt durch ein mit Füllstoff versehenes gehärtetes Polymer wieder, das in bekannter Weise in einem Banbury-Mischer hergestellt wurde und Fig. 3 zeigt einen Querschnitt durch das gleiche mit Füllstoff versehene gehärtete Polymermaterial, das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhalten wurde.

Die Zusammensetzung der Mischung war ein Standardproduktionsansatz, der Polyäthylen und Ton-Füllstoff in einem Gewichtsverhältnis von 2 Teilen Polymer zu 1 Teil Ton enthielt und in dem noch geringe Mengen üblicher Additive, wie Konservierungsmittel und Härtungsmittel, vorhanden waren. Das gemischte Produkt sowohl nach dem üblichen Verfahren mit dem Banbury-Mischer als auch das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wurde in gleicher Weise und Dicke auf einen Kupferdraht Größe 14 als Isolation aufgetragen und durch Vernetzen des Polyäthylens gehärtet. Der Draht wurde von der Isolation entfernt und es wurden für die mikroskopische Untersuchung und das Anfertigen von Aufnahmen gleiche Proben geschnitten.

Da das Schneiden der Proben zur Freisetzung eines inneren Bereiches zur mechanischen Verzerrung der geschnittenen Oberflächen des Materials führt durch Aufdrücken einer oberflächlichen Orientierung in Richtung des Schnittes, wurden die durch das Schneiden freigesetzten Oberflächen einer Veraschungsbehandlung bei niedriger Temperatur ausgesetzt, um die künstlich eingeführte Ausrichtung der geschnittenen Oberfläche auszugleichen. Diese Behandlung wurde unter Verwendung eines plasmatischen Niedrigtemperatur-Veraschers Modell PL 200 vorgenommen und die geschnittene Oberfläche jeder Probe wurde mit Radiofrequenzwellen angeregt, welche den zweiatomigen Sauerstoff zu monoatomarem Sauerstoff umwandelten,

409809/0836

welch letzterer die Polymermatrix verbrannte und so das innere Muster des Füllstoffes freisetzte. Die Proben identischer Zusammensetzung wurden dieser Behandlung 1 Minute bei 30 Watt ausgesetzt.

Die Abbildung der Fig. 2 des nach einem bekannten Verfahren mit einem Banbury-Mischer hergestellten gefüllten polymeren Materials zeigt ein im wesentlichen homogenes zusammenhängendes Füllstoffsystem, wobei der Füllstoff die hellen vorspringenden Körper 20 umfaßt, das gleichmäßig in einer Polymermatrix dispergiert ist, die Polymermatrix ist das mit 22 bezeichnete dunkelfarbige Hintergrundmaterial, während der Abbildung der Fig. 3 klar das schichtartige Muster des Füllstoffes, den hellfarbigen vorspringenden Körpern in der mit 24 bezeichneten Schicht und des dazwischen liegenden Polymer, dem dunkelfarbigem Hintergrundmaterial 26 entnommen werden kann, das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhalten wurde.

Die relativen Anteile von polymerem Material und Füllstoff, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren miteinander vermischt werden können, sind umfassend und das Verfahren ist ausreichend vielseitig, um damit die meisten Ansätze zu vermischen. In seinem breiteren Umfang kann der Anteil des Füllstoffes im Bereich von 5 bis 200 Gewichtsteilen pro 100 Gewichtsteile des thermoplastischen polymeren Materials liegen. Es ist jedoch zu beachten, daß Faktoren, wie die relativen Größen und Dichten oder treffender die relativen Schüttdichten einiger Füllstoffe ebenso wie die Absorptionskapazität und die internen Strukturen bestimmter Füllstoffe, wie Diatomeenerde, einen bedeutenden Einfluß auf die relativen Gewichtsanteile von polymerem Material zu Füllstoff haben und so kann es zweckmäßig oder sogar notwendig werden, die Anteile spezifisch einzustellen. Für die am meisten verwendeten Füllstoffe, wie Ton, umfaßt der bevorzugte Anteil 25 bis 150 Gewichtsteile Füllstoff pro 100 Gewichtsteile polymeren Materials. Unabhängig von der Menge des Füllstoffes sollte das Vermischen und Schmelzen nach dem erfindungsgemäßen Verfahren so ausgeführt werden, sei

409809/0836

es kontinuierlich oder mit Unterbrechungen, daß im wesentlichen der gesamte freie Füllstoff durch Vermischen mit geschmolzenem polymerem Material aufgebraucht ist und daß durch Schmelzen im wesentlichen alle Teile des thermoplastischen polymeren Materials verschwunden sind.

Der Füllstoff muß nicht bei Beginn des Mischvorganges vorhanden sein, doch ist seine Anwesenheit zur Vermischung und Entfernung der erhaltenen Mischung erforderlich. Der Füllstoff kann daher zu dem Mischsystem hinzugeführt werden, nachdem das Rühren eingeleitet ist und man sich dem Schmelztemperaturbereich des polymeren Materials genähert oder diesen erreicht hat. Auch kann man den Füllstoff schrittweise während des Verfahrens, sei es kontinuierlich oder portionsweise, jeder Menge oder Art hinzugeben, wenn mehr als eine Art Füllstoff eingemischt werden soll.

Bestandteile, die physikalisch instabil sind oder bei den Temperaturen des Schmelzbereiches der jeweiligen polymeren Zusammensetzung der Mischung eine unerwünschte Veränderung erleiden, was während des Vermischens einen vorherrschenden Zustand begründen kann, wie dies für einige peroxydische Vernetzungsmittel für Polyolefine der Fall ist, können in das Produkt nach dem Vermischen und Abkühlen unterhalb der empfindlichen Temperatur für das Material zugegeben und durch Vermischen in dem vermischten Material dispergiert werden, ohne daß ein wesentlicher Anstieg der Temperatur verursacht wird. Die Zugabe solcher temperaturempfindlicher Bestandteile wird im allgemeinen am schnellsten durch vorheriges Übertragen des heißen Mischproduktes in eine zweite Mischeinheit, die mit Kühlmitteln versehen ist, bewirkt, in der dann die Zugaben und das Vermischen nach einem geeigneten Abkühlen vervollständigt werden.

Die thermoplastischen polymeren Materialien, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren gemischt werden können, umfassen im wesentlichen alle polymeren Materialien, die durch Anwendung von Wärme schmelzen oder weich oder relativ flüssig oder zähflüssig werden, ohne unerwünschte chemische Veränderungen oder Verunreinigungen zu

409809/0836

erleiden und die daher den Verfahrensbedingungen unterworfen werden können. Beispiele solcher brauchbarer polymerer Materialien, die ausreichend thermoplastische Eigenschaften für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens aufweisen, sind Polyäthylen, Vinylharze, Polyamide, Polyester, Vinylidene, Allylverbindungen, Styrol, einschließlich ungehärteter Elastomere, wie Neopren, Styrolbutadien und Äthylenpropylen. Mit anderen Worten, das erfindungsgemäße Verfahren kann im wesentlichen bei den gleichen polymeren Materialien angewandt werden, einschließlich vieler sogenannter Elastomere, die auch nach den bekannten Verfahren gemischt werden können.

Die Schmelztemperatur-Bedingungen für im wesentlichen alle solche thermoplastischen polymeren Materialien sind leicht ermittelbar, wie aus bekannten Handbüchern und ähnlichen Publikationen oder von Herstellern und Verkäufern solcher Materialien. In jedem Falle kann die Schmelz- oder Erweichungstemperatur durch einfache empirische Mittel festgestellt werden. Die während des Vermischens oder bei jeder anderen Stufe des Verfahrens angewandte Temperatur sollte jedoch nie so hoch sein, daß sie die jeweilige polymere Zusammensetzung oder irgendeinen anderen Bestandteil verunreinigt oder in irgendeiner Weise irreparabel beschädigt.

Das polymere Material sollte vorzugsweise in Teilchenform eingesetzt werden, im Gegensatz zu einem oder mehreren relativ großen Körpern oder Klumpen. Perlen oder Pellets des polymeren Materials mit Durchmessern von 2 bis 8 mm sind bevorzugt, da sie die Optimalisierung des Mischverfahrens fördern und die wirtschaftlichste Form für den Kauf der meisten Polymere bilden. Das erfindungsgemäße Verfahren ist jedoch wirksam bei polymeren Teilchen in einem weiten Größenbereich, der von relativ feinen Pulvern mit Durchmessern von etwa 0,15 mm bis zu Stücken mit Durchmessern von etwa 2 1/2 cm oder mehr<sup>reicht</sup>. So wurden nach der Lehre der vorliegenden Erfindung in einem Küchenmischer thermoplastische Teilchen von 10 x 10 x 20 mm wirksam vermischt.

409809/0836

Die Füllstoffe umfassen alle relativ feinen pulverartigen Materialien, die ihre dimensionelle Integrität bei den im Mischverfahren angewandten Temperatur beibehalten. Die Betriebstemperatur wird durch die Schmelztemperatur des jeweiligen polymeren Materials bestimmt und der Füllstoff sollte sich bei der Mischtemperatur, bei der das damit zu vermischende Polymer schmilzt, nicht merklich erweichen oder verschlechtern. So kann eine spezielle Füllstoff-Zusammensetzung ein besonders zufriedenstellender Bestandteil zum Vermischen mit einigen Polymeren sein, wie solchen mit relativ geringen Schmelzpunkten, während diese Zusammensetzung für die Verwendung mit anderen, wie z.B. solchen mit einem hohen Schmelzpunkt, nicht so wirksam ist. Brauchbare Teilchengrößen für Füllstoffe umfassen z.B. solche von etwa 149 Mikron Durchmesser bis zu solchen von etwa 37 Mikron Durchmesser oder weniger, wie Füllstoffen mit Durchmessern kleiner als 1 Mikron. Im Falle faserförmiger oder langgestreckter oder irregulär gestalteter Füllstoffe sollten die angegebenen Größen auf die kleinsten Querschnittsdimensionen der Teilchen angewandt werden. Wegen des Mechanismus des Vermischens sollten die Füllstoffe von relativ geringerer Größe als die polymeren Teilchen sein, damit die Füllstoffteilchen durch Adhäsion in den zähflüssigen geschmolzenen Oberflächenteilen des polymeren Materials eingemischt werden können.

Für die Zwecke der vorliegenden Erfindung umfassen die Füllstoffe ~~im allgemeinen alle üblichen Füllstoffe und festen Mischingre-~~  
dianzen oder Mittel, die in polymeren Mischungen verwendet werden. Sie schließen natürliche oder synthetische und mineralische oder nicht-mineralische Stoffe ein und sie können jede Konfiguration, wie Kugeln, Platten oder Fasern haben, die als feine Festkörperteilchen erhältlich sind und ausreichende thermische Beständigkeit aufweisen, um ihre feste Struktur mindestens bei der Schmelztemperatur des jeweiligen polymeren Materials, mit dem sie vermischt werden sollen, beizubehalten. Typische Füllstoffe schließen Tone, Ruß, Holzmehl, entweder mit oder ohne Öl, verschiedene Formen von Siliciumdioxid, einschließlich gewöhnlichem Sand, Glas, Metalle und Metalloxyde, wie Aluminiumoxyd und Titan-

409809/0836

oxyd, Magnesiumoxyd, Calciumcarbonat, Bariumcarbonat, Magnesiumcarbonat, Bariumsulfat, Antimontrioxyd, Calciumsilikat, Diatomeenerde, Fullererde, Glimmer, Talk, Schiefermehl, vulkanische Asche, Baumwollflocken, Glasfasern, Asbest und viele andere ein, sei es, daß sie in erster Linie zur Kostenverringerung, Verstärkung, zur Massevergrößerung (im Englischen "bulking" genannt), Pigmentierung oder für welchen Zweck auch immer verwendet werden.

Neben den vorgenannten üblichen Füllstoffen können auch alle anderen Mischungsbestandteile, welche die genannten Temperaturerfordernisse erfüllen, eingemischt werden, wie Vulkanisationsmittel, Beschleuniger, Alterungs- und Schutzstoffe, wie Antioxydantien und gegen Licht und Wärme stabilisierende Mittel.

Flüssige Bestandteile und solche, die nicht die geeignete Temperaturbeständigkeit besitzen, können nach dem Vermischen gemäß der vorliegenden Erfindung und Abkühlen in die Mischung eingebracht und darin dispergiert werden.

Nachfolgend wird die Erfindung anhand von Beispielen näher erläutert. Diese Beispiele beschreiben das Mischverfahren der vorliegenden Erfindung einschließlich Demonstrationen der Anwendungsbedingungen des Verfahrens, verschiedener Materialien, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren gemischt werden können sowie die mit dem Verfahren erhältlichen Mischprodukte. In einigen dieser Beispiele wurde das Mischverfahren im Laboratoriumsmaßstab durchgeführt, um sowohl die Durchführungszeit als auch die Mengen der eingesetzten Materialien möglichst gering zu halten und eine engere und detailliertere Beobachtung und Untersuchung der physikalischen Erscheinungen aufgrund des Vermischens vornehmen zu können.

Bei den Versuchen im Laboratoriumsmaßstab wurden die Bestandteile in einem Küchen-Nahrungsmittel-Mixer miteinander vermischt, wobei der Mixer einen Waring-Mixer umfaßte mit einer Rührblattgeschwindigkeit von 875 bis 1750 Umdrehungen pro Minute oder ein ähnliches von der General Electric Company hergestelltes Gerät. Der übliche

409809/0836

Küchenmixer, der einen transparenten Mischbehälter von üblicherweise 1 l oder mehr Fassungsvermögen aufweist und im unteren Teil des Mischbehälters mit einem eine Vielzahl von Flügeln aufweisenden Hochgeschwindigkeitskreisel versehen ist, stellt einen Mixer kleinen Maßstabes dar, der jedoch die Leistungsfähigkeit und die wesentlichen Konstruktionsmerkmale einer käuflichen Henschel-Mischvorrichtung relativ großer Kapazität aufweist. Bei diesen Versuchen wurde keine äußere Wärme verwendet, ausgenommen wenn darauf hingewiesen ist, daß die Bestandteile zur Verringerung der Zeit, die erforderlich ist, um das polymere Material bis zum Schmelzbereich zu bringen, vorerhitzt wurden.

Die anderen beispielhaften Mischverfahren wurden in einem kommerziellen Henschel-Mischer derart durchgeführt, wie er in der US-Patentschrift 2 945 634 beschrieben ist und der ein Fassungsvermögen von etwa 115 l (entsprechend 30 gallons) hatte und wobei die Mischkammer mit einem Mantel versehen war, um den Inhalt der Mischkammer mit Dampf erhitzen oder mit Wasser kühlen zu können. Dieser Mischer hatte eine Rührerblattgeschwindigkeit von 1700 und 1400 Umdrehungen pro Minute. Eine externe Wärmezufuhr erfolgte jedoch nur, wenn dies in den Beispielen besonders erwähnt ist.

#### Beispiel I

Dieses Beispiel illustriert die wesentliche Wechselwirkung des thermoplastischen Materials mit dem Füllstoff, indem die Wirkungen der Durchführung der Handhabungsstufen des Verfahrens allein mit Teilchen aus Polyäthylenmaterial gezeigt werden. 100 g Polyäthylen-Pellets (es wurde das R4-Polyäthylen geringer Dichte der Sinclair Koppers Co. verwendet) von etwa 4 mm Durchmesser wurden in einen Standard-Küchenmixer, Modell BL10 der General Electric Company eingefüllt, wobei der Mischer mit einem Quecksilberthermometer ausgerüstet war, das durch die Kappe des Mischbehälters hindurch sich mit seiner Spitze bis nach unten in die lose Masse der Pellets erstreckte. Der Mischer wurde bei einer hohen Geschwindigkeit von etwa 1500 bis 1750 Umdrehungen pro Minute betätigt und während 14 Minuten stieg die Thermometerablesung graduell bis

409809/0836



auf 90 °C. Bei dieser Temperatur konnte man das teilweise Zusammenklumpen der Pellets beobachten. Während einer weiteren Mischzeit von 2 Minuten stieg die Temperatur weiter bis auf 97 °C und der gesamte Pellets-Batch agglomerierte und haftete an den Wänden des Mischgerätes außerhalb der Reichweite des Rührblattes.

Während der nächsten 14 Minuten Mischzeit bei hoher Geschwindigkeit blieb die Temperatur im wesentlichen bei 97 °C konstant und es trat im wesentlichen keine Änderung der Größe oder Gestalt der Pellets auf. Gruppen von Pellets, die an den Wänden des Mixergefäßes hafteten, glitten langsam die Gefäßwände herab bis in die Reichweite der Rührerblätter, wo die agglomerierten Gruppen zerbrochen und die Pellets wieder gegen die Gefäßwände getrieben wurden, wo sie sich wieder zu Gruppen agglomerieren konnten, die an den Wänden hafteten und die wiederum langsam nach unten glitten und der Zyklus wiederholte sich.

Aus der Beobachtung des vorbeschriebenen Phänomens ergibt sich, daß beim Mischen von thermoplastischen polymeren Teilchen allein die Temperatur ansteigt, bis der Oberflächenbereich der polymeren Teilchen schmilzt und der dabei entstehende geschmolzene Oberflächenfilm auf den Teilchen als Schmiermittel wirkt, der jede weitere merkliche Temperaturerhöhung, erzeugt durch das Mischen, vermeidet.

#### Beispiel II

100 g der gleichen R4-Polyäthylen-Pellets geringer Dichte mit etwa 4 mm Durchmesser und 50 g Ton, und zwar der 3071 Whitetex-Ton, wurden in einem Waring-Küchenmixer angeordnet. Nach dem Mischen bei hoher Geschwindigkeit erhöhte sich die Temperatur der Mischung als Ergebnis der durch das Mischen erzeugten Wärme auf etwa 105 °C, dem etwaigen Schmelzpunkt des Polyäthylens. Bei dieser Temperatur wurde unerwarteterweise beobachtet, daß die Fließeigenschaften der Mischung sich von Zähflüssigkeit zur leichten Beweglichkeit änderten und daß eine merkliche Verringerung der Größe der Pellets stattfand. Nachdem die Mischungstemperatur 135 °C erreicht hatte,

409809/0836

wurde das Mischen beendet, und man ließ die Mischung sich auf etwa 100 °C abkühlen. Dann wurde das Mischen wieder aufgenommen und fortgesetzt, bis die Temperatur wieder auf 135 °C angestiegen war, woraufhin <sup>man</sup> das Mischen wieder unterbrach und die Mischung sich bis auf 100 °C abkühlen ließ. Dieses abwechselnde Erhitzen durch den mechanischen Abrieb des kräftigen Mischens, gefolgt vom Abkühlen während einer Ruheperiode, führte zu einem frei fließenden Pulver. Das Produkt bestand aus Teilchen, die eine Größe im Bereich von sehr großer Feinheit bis zu Durchmessern von 0,5 mm aufwiesen. Eine Probe dieses Pulvers wurde bei einer Temperatur von 150 °C zu einer Folie von etwa 0,075 bis 0,125 mm Dicke gepreßt, was zeigt, daß ein hoher Grad der Vermischung zwischen dem Polyäthylenmaterial und dem Füllstoff stattgefunden hatte.

### Beispiel III

Dieses Beispiel illustriert die Bedeutung der Mischtemperatur im Bezug auf das beim Mischverfahren eingesetzte spezielle thermoplastische Material. Unter Verwendung der gleichen Ingredienzien wurden die Mischbedingungen des Beispiels II eingehalten, einschließlich der Gesamtmischzeit mit der Ausnahme jedoch, daß man die Temperatur der Mischung niemals 81 °C übersteigen ließ, womit die Temperatur wesentlich unterhalb des Schmelzbereiches des Polyäthylens blieb. Das Ergebnis dieses Mischverfahrens war, daß die Polyäthylenpellets hinsichtlich Größe oder Gestalt im wesentlichen unverändert blieben und eine zu einer Folie verarbeitete Probe zeigte, daß im wesentlichen keine Vermischung zwischen dem Polyäthylenmaterial und den Füllstoffteilchen stattgefunden hatte. D.h. die Temperatur muß den Erweichungspunkt übersteigen und den Schmelzbereich des jeweiligen thermoplastischen Materials erreichen, damit die Vorteile des erfindungsgemäßen Mischverfahrens erzielt werden.

### Beispiel IV

Unter den in Beispiel II beschriebenen Bedingungen wurden die gleichen Bestandteile wieder vermischt, einschließlich des Mischens der Bestandteile bis zu einer Mischungstemperatur von

409809/0836

135 °C und abwechselndem Abkühlen bis auf 100 °C durch Beendigung des Mischvorganges. Dieser Zyklus des Mischens und Erhitzens und dann Anhaltens und Abkühlens wurde wiederholt, bis das aus den vermischten Ingredienzien gebildete Pulver zu einem großen weichen Klumpen zusammengeschmolzen war, der den Mischer zum Stillstand kommen ließ. Nach dem Abkühlen wurde dieser Klumpen ein zerreibbarer Festkörper, der leicht zu kleineren Teilstücken zerbrochen werden konnte.

#### Beispiel V

Das Mischverfahren wurde in einem etwa 115 l fassenden Henschel-Mischer, Modell JSS-35D, ausgeführt. Die Mischungsingredienzien bestanden aus etwa 15 kg (entsprechend 33 US-Pfund) der gleichen Polyäthylen-Pellets mit 4 mm Durchmesser, etwa 7 1/2 kg (entsprechend 16,6 US-Pfund) 3071 Whitetex-Ton, etwa 0,75 kg (entsprechend 1,65 US-Pfund) Ruß der Marke Thermax MT der Firma R.T. Vanderbilt und etwa 0,25 kg (entsprechend 0,58 US-Pfund) des Antioxydationsmittels Polytrimethyldihydrochinolin der Marke Flectol H der Firma Monsanto. Die Bestandteile wurden in dem Henschel-Mischer bei der hohen Geschwindigkeit von etwa 1700 Umdrehungen pro Minute vermischt, bis die Temperatur etwa 116 °C erreichte, woraufhin man den Mischer auf eine geringere Geschwindigkeit von etwa 1400 Umdrehungen pro Minute einstellte und Kühlwasser durch die Umhüllung des Mischbehälters leitete. Dann gab etwa 0,5 kg (entsprechend 1,09 US-Pfund) des Vernetzungsmittels Dicumylperoxyd der Marke Di-cup R der Firma Hercules sowie 30 ml Siliconflüssigkeit zu der Mischung hinzu und dispergierte beides darin. Danach beendete man das Mischen und ließ die Mischung sich bis 82 °C abkühlen und nahm dann die Mischung aus dem Mischbehälter heraus. Die vermischten Bestandteile hatten die Form eines frei fließenden Pulvers, das einen geringen Anteil von etwa 15 bis 25 Vol.-% von Pellets der Größe bis zu 20 x 30 x 6 mm enthielt. Durch Aufschneiden der Pellets stellte man fest, daß sie durch und durch gleichmäßig schwarz waren und dies zeigt, daß der Ruß in der Mischung aus undurchsichtigem Polyäthylenmaterial und weißem Tonfüllstoff dispergiert war. Eine Analyse der Pellets ergab, daß sie einen Poly-

409809/0836

mer-Füllstoff-Prozentanteil aufwiesen, der vergleichbar war den Produkten, die aus gleichen Ansätzen in einem üblichen Banbury-Mischer erhalten werden und daß das erfindungsgemäße Verfahren zu einem tatsächlichen Vermischen des Füllstoffes mit einer Polymermatrix geführt hatte und daß nicht nur ein bloßes mechanisches Schütteln oder Vermengen der Teilchen des Polymers und Füllstoffs stattgefunden hatte.

Dieses Mischprodukt wurde in jeder von zwei Formen durch Extrudieren auf einen Draht aufgebracht, wobei die eine Extrusion mit einer Probe der Mischung, die direkt aus dem Mischer genommen war, durchgeführt wurde und die andere Extrusion mit einer Probe des Materials, das bei etwa 90 °C (entsprechend 190 °F) gemahlen und zu kleinen Pellets granuliert worden war, bevor man es zum Extrudieren benutzte. Das Extrudieren wurde ausgeführt mit einem Royle 2,3 1/2 Zoll (90 cm)-Extruder und die Mischung wurde in einer etwa 1,2 mm (entsprechend 3/64 Zoll) dicken Schicht auf einen Kupferdraht Nr. 14 aufgebracht. Die extrudierten Produkte wurden direkt vom Extruderkopf in eine Dampfvulkanisationsrohrkammer von etwa 200 °C (entsprechend 400 °F) eingeführt, die stromabwärts einen Kühlwasserschlenkel aufwies. Der mit der Mischung aus Polymer und Füllstoffen bedeckte Draht wurde auf eine Aufnahmespule gewickelt und dann 4 Stunden in einem Ofen in Luft von etwa 90 °C (entsprechend 190 °F) angeordnet. Die von jeder dieser Proben der Mischung gebildete Isolation wurde dann mit einer Isolation identischer Zusammensetzung verglichen, die in üblicher Weise in einem Banbury-Mischer hergestellt worden war und dann, wie die anderen Proben, aufgebracht wurde.

Die Proben jedes Drahtes, die mit der direkt durch Extrudieren aufgetragenen Mischung und die erst heiß gemahlene und dann extrudierte Mischung und die im Banbury-Mischer hergestellte Mischung wurden dann zu Teststücken zerschnitten, die aus etwa 165 cm (entsprechend 5<sup>US</sup>-Fuß 5 Zoll)-Längen isolierten Drahtes bestanden und der Zentralbereich von etwa 106 cm (entsprechend 3 US-Fuß 6 Zoll) wurde mit Silberfarbe bestrichen, um als geerdete Abschirmung zu

409809/0836

dienen. An den Endstücken wurde nicht-lineare Siliciumcarbid-Farbe aufgebracht, um die Belastung am Silberfarbe-Isolations-Übergang zu vermindern. Jede dieser Proben wurde dann einer Spannungsbelastung mittels eines Auslösers unterworfen, der auch die für jede Probe erforderliche Zeit bis zum Durchbruch aufzeichnete. Die maximale Belastung des Leiters wurde bei 1050 Volt pro 0,025 mm (Effektivwert) gehalten. Die Spannungsdauerfestigkeit der erfindungsgemäß hergestellten Proben, verglichen mit der Spannungsdauerfestigkeit der in herkömmlicher Weise mit einem Banbury-Mischer hergestellten Mischungen ist in der folgenden Zusammensetzung angegeben. Dabei stellen die angegebenen Stunden mittlere Werte der Beständigkeit gegenüber beschleunigten Testspannungsbedingungen für 10 verschiedene Testeinheiten jeder der Proben dar.

konventionelle Banbury- Mischung	erfindungsgemäß hergestellte Mischung direkt durch Extrudieren aufgebracht	vorgemahlen und pelletisiert
436 h	658 h	692 h

Obwohl eine Erklärung für diese verbesserte hohe Spannungsbeständigkeit des nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Isolationsmaterials gegenüber der gleichen Zusammensetzung, die nach bekannten Mischverfahren erhalten wurde, nicht gegeben werden soll, erscheint es doch wegen der Identität der Zusammensetzung und anderer Umstände logisch anzunehmen, daß diese größere Spannungsbeständigkeit dem einzigartigen strukturellen System einschließlich der Schichtung von Füllstoff und polymerem Material, die durch das erfindungsgemäße Verfahren hervorgebracht wird, zuzuschreiben ist.

#### Beispiel VI

100 g Polyäthylen-Pellets mit etwa 4 mm Durchmesser und 50 g calcinierter Ton wurden in einen Waring-Nahrungsmittel-Mixer mit zwei Geschwindigkeiten und einem Quecksilberthermometer eingefüllt. Durch Mischen bei hoher Geschwindigkeit von etwa 1700 Umdrehungen pro Minute führte die durch den mechanischen Teilchenabrieb erzeugte Hitze in 9 Minuten zu einer Temperatur von 103 °C

409809/0836

Dann gab man 1,5 g Vinylsilan in den Mischer und führte das Mischen 2 weitere Minuten bis zu einer Temperatur von 125 °C fort. Danach unterbrach man das Mischen 2 Minuten und während dieser Zeit fiel die Temperatur auf 109 °C, woraufhin man das Vermischen bei hoher Geschwindigkeit für eine weitere Minute wieder aufnahm, wodurch die Temperatur 122 °C erreichte. Dann unterbrach man das Mischen wiederum, und die Mischung kühlte sich beim Ruhen bis auf 107 °C ab. Bei dieser Stufe gab man 3,0 g Thermax-Ruß unter Mischen mit hoher Geschwindigkeit für eine weitere Minute hinzu, wobei Temperatur auf 118 °C stieg, gefolgt von 3-minütigem Unterbrechen des Mischens mit einem Temperaturabfall auf 104 °C. Dann wurden unter Mischen bei hoher Geschwindigkeit für 1 Minute 1,75 g Antioxydationsmittel Flectol H und 3,30 g Härtungsmittel Di- $\alpha$ -cumylperoxyd (Di-Cup R) hinzugegeben, wobei die Temperatur auf 115 °C stieg. Das Mischen wurde wieder unterbrochen und 3-minütiges Stillstehen führte zu einem Temperaturabfall bis 98 °C.

Während dieser abwechselnden Misch- und Heizstufen, gefolgt von Ruhe- und Abkühlungsstufen, begannen die Bestandteile der Mischung, sich miteinander zu vereinigen, bis sie so zusammengefloßen waren, daß ein weiteres Vermischen nicht mehr festgestellt werden konnte.

---

Die erhaltene zusammengefloßene Mischung wurde dann weiter abgekühlt, woraufhin man den Mischer auf eine relativ langsame Geschwindigkeit einstellte, bei der die zusammengefloßene und abgekühlte Masse rasch in frei fließende kleine Pellets zerbrochen wurde. Mit fortgesetztem Mischen stieg die Temperatur der Masse kleiner Pellets auf etwa 100 °C, woraufhin sie erneut zusammenfloß und das weitere Vermischen blockierte. Nach dem Stehenlassen und Abkühlen wurde die zusammengefloßene Masse wieder durch Anstellen des Mixers zu kleinen frei fließenden Pellets zerbrochen. Dieser Zyklus des Zusammenschmelzens durch die beim Mischen entstehende Hitze und das Zerkleinern der abgekühlten zusammengeschmolzenen Masse wurde sechsmal wiederholt und die schließlich erhaltenen zerkleinerten kleinen Pellets wurden aufbewahrt.

409809/0836

Das gesamte Beispiel wurde nochmals mit im wesentlichen den gleichen Ergebnissen wiederholt.

Die folgenden Beispiele illustrieren die Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens auf andere polymere Materialien einschließlich Elastomerer.

#### Beispiel VII

Für dieses Beispiel wurde ein Standard-Waring-Nahrungsmittel-Mixer mit einem Mischgefäß von 1 l Fassungsvermögen verwendet, der mit einem Quecksilberthermometer versehen war, das sich durch den Deckel des Gefäßes nach unten bis in das Innere des Mischungsinhaltes erstreckte. Zuerst wurden die Hauptfüllstoffe, nämlich 55 g Ton (Catalpo) und 48 g Ruß in den Mischer eingefüllt und vermischt. Nach etwa 5 Minuten hatte die durch das Mischen erzeugte Hitze die Temperatur der Füllstoffe auf 115 °C erhöht. Danach gab man einen relativ großen Klumpen Neoprengummi mit den Maßen 10 x 10 x 20 mm in den laufenden Mischer. Unmittelbar darauf traten Töne auf, die charakteristisch waren für das Stück, das den Kreismischer und die Wände miteinander verband, doch wurden die Töne rasch durch die fortschreitende Verringerung der Masse des Neoprenstückes geschwächt. Bei Zugabe des zweiten Neoprenstückes in die Mischungsbestandteile wurde das gleiche Verhalten festgestellt. Mit zunehmend größerer Geschwindigkeit wurden 6 weitere Neoprenstücke nacheinander hinzugegeben. Wegen der Beschädigung des Mixers wurde das Experiment vorzeitig beendet, doch zeigte sich bei Untersuchung des unzureichend vermischten Inhaltes, daß das gesamte Neopren mit Ausnahme von zwei unveränderten Stücken und einem weichen, nahezu kugelförmigen von 3 mm Durchmesser mit dem Füllstoff vermischt worden war.

#### Beispiel VIII

Das mißglückte Experiment des vorhergehenden Beispiels wurde folgendermaßen wiederholt: Zuerst vermischte man 55 g Ton und 48 g Ruß 5 1/2 Minuten lang in einem Waring-Küchenmixer, wobei die Temperatur der Mischung allein von der Mischwärme auf 110 °C

409809/0836

stieg. Danach gab man 100 g Neopren 10 g-weise hinzu, wobei die Temperatur der Mischung im Bereich zwischen 100 bis 145 °C lag und man erst jedes zugegebene Neoprenstück zerkleinerte, bevor man das nächste Stück hinzufügte. Als nächstes gab man 3 g kristallines Kohlenwasserstoffwachs (Sunoco Antichek), 3,7 g Petroleumgalerte (Petrolatum), 2,2 g Phenyl-beta-naphthylamin als Alterungsinhibitor (Neozone D von DuPont) und 15,8 g rotes Bleioxyd (Pb3O4) einzeln zu der pulvrigen Mischung hinzu und vermischte es einige Minuten bei etwa 90 °C damit. Danach fügte man 14,6 g Kohlenwasserstofföl (Circo Oil) hinzu und die erhaltene pulvrige Mischung wurde einige Minuten bei einer Temperatur zwischen 110 und 148 °C vermischt. Die Hälfte der Mischung wurde zur Untersuchung herausgenommen und zur verbleibenden Hälfte gab man 6,6 g Tetramethylthiurammonosulfid-Beschleuniger (Monex von DuPont) und 0,5 g Schwefel unter weiterem Rühren für mehrere Minuten bei etwa 80 °C hinzu.

Das mit dem Beschleuniger versehene Mischungspulver wurde gemahlen und rasch zusammengepreßt. Eine nach Mooney aufgenommene Plastizitäts-Scorch-Kurve dieses Produktes erwies sich als vorteilhaft beim Vergleich mit der gleichen Zusammensetzung, die in üblicher Weise in einem Banbury-Mischer hergestellt worden war und eine gehärtete Platte aus dem gemahlenden Pulver hatte eine Zugfestigkeit von etwa 77 kg/cm<sup>2</sup> (entsprechend 1100 US-Pfund/Zoll<sup>2</sup>), 220 % Dehnung und 200 % Modul von etwa 63 kg/cm<sup>2</sup> (entsprechend 900 US-Pfund/Zoll<sup>2</sup>).

#### Beispiel IX

Ein fester Block von 100 g Äthylenpropylengummi-Polymer Vistalon 404 von Enjay (nachfolgend EPR-Polymer genannt) wurde in lange Stücke von 20 x 15 x 10 mm geschnitten. Diese Stücke des EPR-Polymer und 50 g 3071 Whitetex-Ton wurden in dem Behälter eines Waring-Küchenmixers angeordnet und Behälter und Inhalt in einem Luftofen 2 1/2 Stunden auf 150 °C vorerhitzt. Durch Vermischen bei hoher Energie und Geschwindigkeit stieg die Temperatur der Mischung auf 200 °C. Während dieser Zeit änderte sich die Rheolo-

409809/0836



gie der Mischung von anfänglicher Zähigkeit in den oberen Bereichen, wobei nur das Material benachbart dem Rührer eine merkliche Bewegung zeigte, bis zu einem Zustand großer Mobilität und turbulentem Fließverhalten ähnlich dem einer Flüssigkeit, obwohl das Material aus Festkörperteilchen bestand. Gleichzeitig wurden die Stücke des EPR-Polymers graduell in der Größe verringert und schließlich schienen sie zu verschwinden. Bei diesem Zeitpunkt des Verschwindens der EPR-Polymerstücke verringerte sich die Mobilität der Teilchenmischung bis zu einem Punkt, bei dem die gesamte Mischung eine im wesentlichen einzige stagnierende Masse war, in der rotierende Rührer umständlich einen Hohlraum ausarbeitete.

Nach Beendigung des Mischens sackte die Mischung als eine einzige Masse auf den Boden des Mixers und dort ließ man sie liegen und sich auf etwa 160 °C abkühlen. Dann gab man 20 ml Wasser zu der stehenden Mischung und stellte den Mixer an. Durch das Vermischen wurde die Masse rasch zerbrochen oder zu frei fließenden Pellets pulverisiert. Nach dem Abkühlen des Mischgefäßes wurden die Pellets der Mischung gemischt und man gab eine geringe Menge Ton hinzu, um die dauernde Trennung der Pellets voneinander sicherzustellen und schließlich wurden noch 3,3 g Di- $\alpha$ -cumylperoxyd als Härtungsmittel hinzugegeben (Di-Cup).

---

#### Beispiel X

87 g Ton und 87 g Styrolbutadiengummi in Form von Klumpen der Abmessungen 18 x 13 x 13 mm wurden in einem Waring-Mixergefäß angeordnet und zur Vermeidung der Oxydation des Gummis in einer Stickstoffatmosphäre 2 Stunden in einem Ofen bei 166 °C erhitzt. Nach dem Erhitzen und unter einem fortgesetzten Stickstoffgasstrom wurden der heiße Ton und Styrolbutadiengummi 4 Minuten miteinander vermischt, wobei die Mischungstemperatur auf 194 °C stieg. Durch Erhöhen der Mischgeschwindigkeit wurde die Temperatur der Mischung 2 1/2 Minuten im Bereich von 194 bis 197 °C gehalten, woraufhin die Mischung zu einer stockenden Masse zusammenfloß. Dann unterbrach man das Mischen und ließ die Mischung stehen und sich

409809/0836

BAD ORIGINAL

27 Minuten lang unter Stickstoff abkühlen. Als nächstes gab man 0,3 g Ton hinzu, um die nach dem Zerschneiden der Masse gebildeten Teilchen voneinander getrennt zu halten und nahm das Mischen wieder auf, wobei die Masse bei einer Temperatur von 90 °C zu Teilchen zerkleinert wurde. Man gab nochmals 0,25 g Ton hinzu und nahm die Mischung aus dem Mischer heraus.

Die Mischung bestand aus etwa kugelförmigen Teilchen mit Größen von etwa 2,5 mm bis zu sehr feinem Pulver. Zerschnitt man die größeren Teilchen, so zeigte sich, daß der Füllstoff durch das ganze Teilchen hindurch dispergiert war und somit ein gutes Vermischen des Füllstoffes mit dem Styrolbutadiengummi stattgefunden hatte.

Den folgenden Tabellen kann die breite Anwendbarkeit des erfindungsgemäßen Verfahrens auf eine Vielzahl von polymeren und/oder elastomeren Materialien entnommen werden, wobei eine Vielzahl von Füllstoffmaterialien unter verschiedensten Bedingungen eingemischt wurde. Diese Beispiele und Daten sind in Tabellenform gegeben, um Platz zu sparen und Wiederholungen zu vermeiden. Im allgemeinen bezieht sich Tabelle I auf verschiedene polymere und elastomere Materialien, Tabelle II bezieht sich auf Füllstoffbeispiele und Tabelle III demonstriert das erfindungsgemäße Verfahren mit Formen und Arten von Polyäthylen. Die Bedingungen bei der Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens in diesen tabellarisch zusammengestellten Beispielen und die nachfolgenden Testeinrichtungen sowie die damit gewonnenen Testergebnisse sind in den Tabellen in abgekürzter Form wiedergegeben und die Bedeutung der Abkürzungen wird nachfolgend gegeben.

#### Erläuterung der in den folgenden Tabellen verwendeten Abkürzungen

C1, Temp. bedeutet den ersten Mischzyklus, bei dem alle zu vermischenden Ingredienzien mit Ausnahme des Härtungsmittels vorhanden sind. Der Batch wird dann bis zu dem in °C angegebenen Temperaturbereich gemischt und bei diesem Temperaturbereich gehalten, während sich die einge-

409809/0836

gebenen Polymerteilchen graduell verkleinern bei gleichzeitigem fortschreitenden Verschwinden des losen Füllstoffes und der Bildung der Teilchen der Mischung, was schließlich zu einer zusammengeflossenen Masse der geschmolzenen gefüllten Mischung führt, die beim Abkühlen verkleinerbar wird.

C2, Temp. bedeutet den zweiten Mischzyklus, bei dem das abgekühlte zerkleinerbare Material von C1 zu rührbaren Teilchen zerbrochen wird, denen man das Härtungsmittel hinzugebt und wobei man dann die Teilchenmischung rührt und erhitzt, bis die Teilchen eine zusammengeflossene Masse bilden, was in dem angegebenen Temperaturbereich in °C der Fall ist.

C3, Temp. bedeutet den dritten Mischzyklus, bei dem das abgekühlte zerkleinerbare Material des Zyklus C2 erneut zu rührbaren Teilchen zerbrochen wird, nochmals gerührt und bis zum Zusammenfließen erhitzt wird, was in dem angegebenen Temperaturbereich in °C erfolgt. Zusätzlich zu Härtungsmitteln und weiteren Füllstoffen kann die Zugabe weiterer Additive bis zu dieser Stufe verzögert werden oder im Anschluß an diese Mischzyklen erfolgen.

WB bedeutet die Waring-Mischer Modell 1041 oder 5011 mit einem 11 fassenden transparenten Glasbehälter. Der Behälterdeckel ist mit einem Quecksilberthermometer ausgerüstet, das sich nach unten erstreckt, so daß die Quecksilberkugel gerade oberhalb des Rührers angeordnet ist.

CS bedeutet einen Kaltstart, d.h. sowohl das Gefäß als auch die zu vermischenden Ingredienzen befinden sich eingangs bei Raumtemperatur.

MHO bedeutet nur mechanische Wärme, d.h. die zum Schmelzen des Polymers erforderliche Wärme wird lediglich durch das mechanische Mischen des Rührers erzeugt.

CBS bedeutet, daß man die Mischung durch Stehenlassen abkühlt.

VTC bedeutet, daß man die Temperatur einstellt durch Regulieren der Mischergeschwindigkeit mittels eines Variac-

409809/0836

Transformators, der in Reihe mit dem Mixermotor geschaltet ist.

AA bedeutet, es befindet sich innerhalb des Mischergefäßes oder einer anderen Mischkammer atmosphärische Luft.

HM steht für den Henschel-Mischer, Modell JSS-35D, mit einem Fassungsvermögen von etwa 135 l (entsprechend 35 gallons), variablen Geschwindigkeiten und einer Ummantelung für Kühlwasser.

CBJW bedeutet, daß die Mischung durch Wasser in der Umhüllung gekühlt ist.

Suffix HPP bedeutet heiß gepreßte Teilchen, d.h. daß die kein Härtungsmittel enthaltenden Teilchen direkt in den Hohlraum einer Formpresse gebracht werden und die Presse langsam über mehrere Minuten geschlossen wird, gefolgt vom/Herausnehmen der Testplatte mit einer Dicke von etwa 1,9 mm (entsprechend 75/1000 Zoll), wobei die Platte auf diese Weise mit minimaler Scherwirkung geformt wurde.

Suffix PCP bedeutet druckgehärtete Teilchen, was im wesentlichen dasselbe bedeutet wie HPP mit der Ausnahme, daß die Teilchen Härtungsmittel enthalten, weshalb man die mit der minimalen Scherwirkung geformte Platte heiß in der Presse beläßt, bis sie gehärtet ist, bevor man die Testplatte abkühlt und herausnimmt.

Suffix MLD bedeutet, daß die Mischungsteilchen kurz auf einem Zweiwalzenmischer bei einer Temperatur geknetet werden, bei der eine kontinuierliche Plastifizierung erreicht wird. Das Ausmaß des Knetens ist dem angenähert, das die Mischungsteilchen bei direktem Hindurchführen durch einen gewöhnlichen Extruder oder ein Spritzgußgerät erhalten hätten. Das geknetete Material wurde dann zu einer gehärteten Platte gepreßt, wie der mit dem obigen Suffix PCP.

(T/E)<sub>0</sub> bedeutet die numerischen Ergebnisse der üblichen Zuguntersuchungen an den HPP-, PCP- und MLD-Testplatten oder an der gehärteten Isolation, die von einem Metallleiter abgestreift wurde. Die Zugeigenschaften sind in  $\text{kg/cm}^2$  (US-Pfund/Zoll<sup>2</sup>) und die Dehnungswerte in % an-

409809/0836

- (T/E)<sub>H</sub> gegeben. Beide Werte sind bei Raumtemperatur ermittelt. hat die gleiche Bedeutung (T/E)<sub>o</sub> mit der Ausnahme, daß die Untersuchungen bei 150 °C ausgeführt wurden. Die meßbaren Zug-Dehnungs-Eigenschaften bei dieser Temperatur zeigen, daß das gefüllte polymere System chemisch vernetzt oder gehärtet ist.
- % Tbl. Extr. bedeutet den Gew.-%-Gehalt des gehärteten Probestückes, das durch siedendes Toluol in 24 Stunden extrahierbar ist. Diese Untersuchung ist zusammen mit den Werten unter (T/E)<sub>H</sub> brauchbar für die Bestimmung des chemischen Vernetzens oder Härtens.
- SG bedeutet spezifisches Gewicht des Testkörpers und ist brauchbar für das Anzeigen der Anwesenheit von Füllstoffen in den polymeren Teststücken.

In den folgenden Ansätzen bedeutet 33 Ton calcinierten Ton, 3071 behandelter Ton ist ein Ton, der mit 1 % Methylsilicontetramer nach der US-Patentschrift 3 148 169 behandelt wurde und DIDP bedeutet Diisodecylphthalat.

409809/0836

409809/0836

ORIGINAL INSPECTED

Tabelle I

Ingre- dienzen- teile	Mischbedingungen: WB, CS, MHO, AA, CBS, VTC, wobei Ausnahmen unter Verfahrensvariationen angegeben sind	Verfahrens- variationen	Ergebnisse an Testplatten, die aus den Mischungs- teilchen direkt durch Heißpressen hergestellt wurden (Spalte 4)	Ergebnisse an Testplatten, die aus Mischungs- teilchen nach kurzem heißem Kneten geformt wurden (Spalte 5)	Ergebnisse von Testplatten, die lediglich aus den Ausgangspolymer- Pellets ohne Ver- wendung von Füll- stoff hergestellt wurden (Spalte 6)
(Spalte 1)	(Spalte 2)	(Spalte 3)	(T/E) <sub>0</sub>	(T/E) <sub>0</sub>	(T/E) <sub>0</sub>
Polyvinyl- chlorid Pliovic K90E Pulver (0,12 mm Durchmesser) 100 Kreide 45 33 Ton 10 DIDP 78	Temp. °C 150-170  115-150	die zweite Hälfte des Weichmacheröles wurde bei 150-170°C hinzuge- geben  ohne Härtungsmittel nur zur Equilibrierung. Die erhaltene Mischung waren Teilchen von bis zu 4 mm Durchmesser frei von lo- sem Füllstoff	118,5 (1692)/222  1,36	138 (1968)/180  1,36	SG  SG
Polyphenylen- oxyd Noryl 731 der General Electric Co. in Pellets von 3,5 x 2,5 x 1,8 mm 145 3071 behandel- ter Ton 60	200-250	ein Heizband, 220°C, wur- de um das Mischergefäß gewickelt. N <sub>2</sub> -Atmosphäre. Die erhaltene Mischung bestand aus plattenarti- gen Teilchen mit bis zu 1 mm Durchmesser, frei von losem Füllstoff	1,34	nicht gemahlen	1,05

2332583

1 9

Forts. Tabelle I

(Spalte 1)	(Spalte 2)	(Spalte 3)	(Spalte 4)	(Spalte 5)	(Spalte 6)
Polyamid Nylon von duPont Zytel, farblose durch- scheinende Pellets von 4 x 4 x 1,5 mm 3071 behandel- ter Ton 100 50 Flectol H 1,8 Thermax MT 5	C1 200-230	es wurden gefüllte Mi- schungsteilchen als Platten und Fibrillen mit gleichmäßig schwar- zem Inneren erhalten	1,28	nicht gemahlen	1,02
Polycarbonat Lexan von Gene- ral Electric farblos, klar, stabförmige Pellets von 2,5 x 3,5 mm 3071 behandel- ter Ton 100 50 Thermax MT 5	C1 175-225	man erhielt kleine, flach gedrückte tropfenförmige Mischungsteilchen	1,33	nicht gemahlen	1,17
Polyurethan Roylar Black stabförmige Pellets von 3 x 4 x 6 mm 3071 behandel- ter Ton 125 63	C1 150-185	Stickstoffatmosphäre. Man erhielt Mischungsteilchen (1591)/120 von sehr feinem Pulver bis hinauf zu 8 mm Durchmesser frei von loseem Füllstoff	1,61 158 (2256)/255	1,47 (2391)/585	1,27
Styrolacryl- nitril Tyrl 867, farblose klare Pellets von 2,5 x 3,0 x 3,5 mm 3071 behandel- ter Ton 100 50 DIDP 27	C1 130-145 C2 120-135	Man gab das Öl in 10 Antei- len in einem Temperaturbe- reich von 50-130°C hinzu. Ohne Härtungsmittel nur zur Equilibrierung. Man erhielt gefüllte Styrolacrylnitril- teilchen, frei von loseem Füllstoff	1,28	nicht gemahlen	1,08

409809/0836

Forts. Tabelle I

(Spalte 1)	(Spalte 2)	(Spalte 3)	(Spalte 4)	(Spalte 5)	(Spalte 6)
Polymethylmethacrylat VM/100, klare transparente Pellets von 2 x 3 x 3,5 mm 140 3071 behandel-ter Ton 55	C1 188-194	Gefäß und Inhalt wurden auf 180°C vorehitzt. Stickstoffatmosphäre wurde verwendet. Man erhielt eine voluminöse Mischung aus faserförmigen gefüllten Teilchen	1,45	nicht gemahlen	1,16
Polypropylen Avisun 10-1016 klare, transparente Pellets von 2,5x3,5 mm 100 3071 behandel-ter Ton 50	C1 155-163	man erhielt harte brüchige Teilchen aus gefülltem Polypropylen	1,16	nicht gemahlen	0,88
Polystyrol Postarene 20-D-9, klare transparente Pellets von 2 x 3 x 4,5 mm 138 3071 behandel-ter Ton 62	C1 185-203	Behälter und Inhalt wurden auf 170°C vorehitzt. Man erhielt kugelförmiges gefülltes Polystyrol mit Durchmessern bis zu 12 mm	1,27	nicht gemahlen	1,06
Phenolharz Genal 4000, BL-1431, graugrüne Teilchen bis zu 3,5 mm 190 Durchmesser 3071 behandel-ter Ton 10	C1 110-115	ein äußeres Heizband von 113°C wurde für eine genaue Temperatureinstellung verwendet. Man erhielt mit 3071-Ton gefüllte Teilchen mit Durchmessern bis zu 8 mm	1,47	nicht gemahlen	1,44



Forts. Tabelle I

Ingre- dienzien teile (Spalte 1)	Mischbedingungen WB, CS, MHO, AA, CBS, VTC, wobei Ausnahmen unter Verfahrensvariationen angegeben sind (Spalte 2)	Temp. °C	Verfahrens- variationen (Spalte 3)	Testergebnisse an gehär- teten Platten, die direkt aus Mischungsteilchen hergestellt wurden (Spalte 4)	Testergebnisse an gehär- teten Platten, die kurztem heißem Mah- lungsteilchen ge- stellt wurden (Spalte 5)
				(T/E) <sub>o</sub> (T/E) <sub>H</sub> % Tol Extr.	(T/E) <sub>o</sub> (T/E) <sub>H</sub> % Tol Extr.
Äthylenvinyl- acetat-Copoly- mer (DQD 1868) Pellets 4 x 3,5 mm Flectol H 3071 behandel- ter Ton Di Cup R	C1 C2 C3 C4 C5	117-130 68-86 74-79 75-80 75-80		84 10,3 3,8 (1197) / (147) / 322 22	142 17 (2012) / (244) / 220 65
Äthylenvinyl- acetat (DQD 1868)-Pellets Benzoylperoxyd- Pulver (gelöst in Toluol)	C1 C2	80-130 50-80	man gab Holzmehl in 8 Portionen in dem Maße hin- zu, in dem die Mischung nach Zugabe des vorherigen Anteils gerade zu einer stagnierenden Masse zusam- menfloß. Man verwendete eine in die Teilchen einge- tauchte Luftdüse, um das Lö- sungsmittel zu entfernen	75,5 (1585) / 440	111 (1585) / 440
Chloriniertes Polyäthylen von duPont LD321, Klumpen (35x 20 x 15 mm 3071 behandel- ter Ton Di Cup R	C1 C2	163-180	man erhitze das Mischge- fäß und dessen Inhalt auf 170°C, bevor man mit dem Vermischen begann. Für das Mischen wurde eine Stick- stoffatmosphäre verwendet. Man gab das Peroxyd zu den gerührten Mischungsteilchen und mischte bei 40°C ohne Koagulation	40 (569) / 715	38,7 (553) / 940
				1,51	1,42

409809/0836

Forts. Tabelle I

(Spalte 1)	(Spalte 2)	(Spalte 3)	(Spalte 4)	(Spalte 5)
Athylenpropylen-Gummi Enjay Vista- lon 404 Klum- pen (20 x 15 x 10 mm) 3071 behandel- ter Ton Di Cup R	C1  C2  C3	150-200  50-80  55-60	Man erhitzte das Mischgefäß und Inhalt vor dem Vermischen (64) / auf 150°C. Nach dem Koagulieren 263 wurde Wasser hinzugegeben, um die Mischung vor C2 zu kühlen. Es wurde Wasser hinzugegeben, um die Mischung vor C3 zu kühlen. Man erhielt kleine Kugeln ge- füllten EPR. Durch geeignete periodische Zugabe geringer Mengen Füllstoff konnten die Gummiteilchen für längere Zeit in Form frei fließender Teil- chen gehalten werden	12,5 (178) / 608  31,4  42,6
Siliconpolymer (GE SE33) 3071 behandel- ter Ton behandeltes abgerauchtes Siliciumdioxid Benzoylperoxyd- Pulver	C1  C2	110-120  70-80	Das abgerauchte Siliciumdi- oxyd wurde erst zugegeben, nachdem der gesamte 3071-Ton durch das Siliconpolymer auf- genommen worden war	12,6 (180) / (100) / 78 25 3,7 1,29

Tabelle II

Ingre- dienzen teile (Spalte 1)	Mischbedingungen WB, CS, MHO, AA, CBS, VTC, wobei Ausnahmen unter Verfahrensvariationen angegeben sind (Spalte 2)	Verfahrens- variationen (Spalte 3)	Testergebnisse an gehär- teten Platten, die direkt aus Mischungsteilchen hergestellt wurden (Spalte 4)	Testergebnisse an gehär- teten Platten, die nach kurzem heißem Mahlen aus Mischungsteilchen herge- stellt wurden (Spalte 5)
	Temp. °C		(T/E) <sub>0</sub> (T/E) <sub>H</sub> % Tol Extr.	(T/E) <sub>0</sub> (T/E) <sub>H</sub> % Tol Extr.
Polyäthylen (R4)-Pellets (4,0 mm Durch- messer) 100 Holzmehl 20 Flectol H 1,75 Thermax MT 5 Di Cup R 3,3	115-124 80-101 80-101		94 (1340)/ 55	108 0,6 (1548)/(8)/ 370 10
wie oben + 3 Teile ASTM Nr. 2 Öl	115-124 80-101 80-101		86 (1222)/ 33	90 1,9 (1286)/(27)/ 220 31
Polyäthylen (R4) 100 behandeltes abgerauchtes Siliciumdioxid 20 Flectol H 1,75 Thermax MT 5 Di Cup R 3,3	115-130 86-101 86-101		117 (1658)/ 322	206 14 (2932)/(202)/ 450 232
Polyäthylen (R4) 100 behandeltes abgerauchtes Siliciumdioxid 5 Di Cup R 3,3	105-120 86-101 86-101	Man gab den Füllstoff in 10 Anteilen hinzu. Jeder Anteil wurde ge- rade in dem Moment hinzu- gegeben, in dem die Mi- schung nach der vorherigen Füllstoffzugabe zu einer stagnierenden Masse zu- sammenfloß.	160 6,6 10,6 0,91 (2274)/(94)/ 435 79	151 10,2 (2142)/(146)/ 310 65

Forts. Tabelle II

(Spalte 1)	(Spalte 2)	(Spalte 3)	(Spalte 4)	(Spalte 5)
Polyäthylen (R4) 100	C1 115-131 C2 86-101 C3 86-101		109 50,0 1,51 (1558)/ 10	107 0,35 (1528)/(5)/ 100 602
rotes Eisen- oxyd 5560 100	Di Cup R 3,3			
Polyäthylen (R4) 100	C1 105-115 C2 86-101		103 8,0 1,03 (1486)/ 80	112 (1606)/ 130
Pyrex Glas- wolle 20				
Vinylsilan (3933) 1,0				
Di Cup R 3,3				
Polyäthylen 100	C1 105-128 C2 86-101 C3 77-101		88 8,8 11,0 1,14 (1251)/(126)/ 34 95	167 10,6 (2372)/(152)/ 420 132
Hydral 705				
hydriertes Alu- miniumoxyd 50				
Thermax MT 5				
Flectol H 1,75				
Di Cup R 3,3				
Polyäthylen (R4) 100	C1 110-126 C2 86-101		88 0,85 7,8 0,95 (1256)/(12) 22 8	101 (1437)/ 60
Baumwollfasern (1x3-30/1000 Zoll) 20				
Di Cup R 3,3				
Polyäthylen- Pellets 150	C1 100-105	Man gab den TiO <sub>2</sub> -Füll- stoff in 12 Anteilen hinzu. Man hielt die Mischtemperatur. Die 3009-19-Pellets enthiel- ten bei der Zugabe bereits Peroxyd	109 12,8 6,0 1,74 (1560)/(183)/ 15 45	125 22 6,4 1,56 (1765)/(310)/ 80 155
Titanioxyd 60				

409809/0836

Tabelle III

Ingre- dienzien	Gewichts- teile	Mischbedingungen WB, CS, MHO, CBS, VTC, wobei Ausnahmen unter Ver- fahrensvariationen an- gegeben sind und Kommentare	Verfahrens- variationen und Kommentare	Testergebnisse an gehärteten Platten, die direkt aus Mischungsteilchen her- gestellt wurden	Testergebnisse an gehärteten Platten, die nach kur- zem heißem Mahlen aus Mi- schungsteilchen herge- stellt wurden
(Spalte 1)		(Spalte 2)	(Spalte 3)	(Spalte 4)	(Spalte 5)
		Temp. °C		(T/E) <sub>O</sub> (T/E) <sub>H</sub> % Tol Extr.	(T/E) <sub>O</sub> (T/E) <sub>H</sub> % Tol Extr.
Polyäthylen		135-145		75 15 1,2 1,21 15,7 1,21	99 16 (1414)/(230)/ 10 70
höher Dichte		100-125	nur zur Equilibrierung, keine Härtungsmittel- zugabe	(1071)/(214)/ 50	
(Monsanto MFE 240-17555)- Pellets (3,0 x 3,5 mm Durch- messer) "X" 100		85-90	man gab das Härtungs- mittel zu den gerührten Teilchen hinzu. Es er- folgte kein Zusammen- fließen zu einer Masse.		
Flectol H 1,75					
3071 behandel- ter Ton 50,5					
Thermax MT 5					
Di Cup R 3,3					
Polyäthylen		100-125		109 3,4 8,7 1,18 159	(1564)/(48)/ 80 15 (2264)/ 245
(R4)-Pellets			man gab das Härtungsmittel hinzu. Auch das Silan- füllstoffbehandlungsmittel, das in dieser Stufe einge- arbeitet werden kann, oder zu Beginn des Vermischens.		
(4,0 mm Durch- messer) gerin- ger Dichte 100		85-100	Die Zugabe des Silicon-tetra- mers und des SC3933 zeigen beide die physikalische und chemische Modifikation der Füllstoffe "in situ" mit diesem Verfahren.		
Flectol H 1,75					
Whitetex-Ton 50					
Thermax MT 5					
SC3933 Silan- Behandlungs- mittel 1,5					
Silicon- Tetramer 0,5					
Di Cup R 3,3					

409809/0836

Forts. Tabelle III

(Spalte 1)	(Spalte 2)	(Spalte 3)	(Spalte 4)	(Spalte 5)
Polyäthylen- (R4)-Pellets (4,0 mm Durch- messer) gerin- ger Dichte 100 Flectol H 1,75 behandelter Ton 50 Di Cup R 4,9	C1 100-124  C2 88-100		74 (1052)/ 30  7,5	92 (1305)/ 140
Polyäthylen- (R4)-Pellets (4,0 mm Durch- messer) gerin- ger Dichte 100 Flectol H 1,51 Thermax MT 40 Di Cup R 3,30	C1 100-120  C2 79-100	Man erhielt Mischungs- teilchen frei von losem Füllstoff	92 (1305)/ 50  11,7	171 (2433)/ 205
Polyäthylen- (DFD6005)- Pellets (2,5x3,5 mm) hohen Moleku- lengewichtes, geringer Dichte 100 Flectol H 1,75 3071 behandel- ter Ton 50,5 Thermax MT 5 Di Cup R 3,3	C1 130-145  C2 103-155 C3 97-100	Das Mischungsverhalten war sehr ähnlich dem mit Polyäthylen-Pellets geringer Dichte. Es war lediglich eine höhere Mischtemperatur erforder- lich. Nur zur Exilibrierung, keine Härtungsmittelzugabe. Man gab das Härtungsmittel zu den gerührten Teilchen hinzu. Es erfolgte kein Zusammenfließen zu einer Masse.	110 (1570)/ 345  2,9	164 12,2 (2332)/ (174)/ 410 165

Zu der in Tabelle III mit "X" bezeichneten ersten Mischung wurden außerdem außerdem noch Ergebnisse an Mischungsteilchen nach direktem Einführen in einen üblichen Extruder, Extrudieren auf einen Draht, Dampfhärten und Entfernen vom Draht ermittelt:

$(T/E)_O$	$(T/E)_H$	% Tol Extr.	SG
183 (2593)/ 60	21 (299)/ 40	5,7	0,94

Die vorliegende Erfindung umfaßt auch die charakteristischen und vorteilhaften Mischungsprodukte des gefüllten polymeren Materials des erfindungsgemäßen Verfahrens sowie deren Verwendung, einschließlich durch Druck oder in anderer Weise geformter Teile daraus und diese sowohl im ungehärteten thermoplastischen Zustand als auch im hitzegehärteten Zustand. Die Erfindung umfaßt insbesondere Mischungen aus Polyäthylen und Blends oder Copolymere, die Polyäthylen enthalten mit Füllstoffen, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt wurden, für die Verwendung als elektrisch isolierendes Material in Kombination mit metallischen elektrischen Leitern, wie dem isolierten Draht oder Kabel 30 der Fig. 4. Die einzigartige Schichtstruktur des Füllstoffes und Polymermaterials aufgrund des erfindungsgemäßen Verfahrens <sup>er-</sup>scheint bei dieser Verwendung besonders deutlich durch Verbesserung der Beständigkeit der elektrischen Isolationsmischung gegenüber hohen Spannungsbelastungen. Obwohl das Verfahren zum Herstellen von Mischung gefüllter thermoplastischer polymerer Materialien und die damit erhältlichen charakteristischen Produkte für die Verwendung in einer Vielzahl von geformten Produkten brauchbar sind, ist die vorliegende Erfindung jedoch insbesondere gerichtet auf härtbare gefüllte polymere Polyolefinverbindungen für die Verwendung als Isolationsmaterial für metallische Leiter und die härtbaren gefüllten polymeren Verbindungen der vorliegenden Erfindung sind mit den üblichen Vorrichtungen und Verfahren leicht extrudierbar zu einer Isolationsschicht 32 auf einem Draht oder Kabelleiterstrang 34.

Darüber hinaus sind die Mischprodukte des erfindungsgemäßen Verfahrens aus dem ursprünglich thermoplastisches polymeres Material enthaltenden Zustand härtbar zu einem im wesentlichen hitzegehärteten Zustand, was unter Anwendung üblicher Verfahren möglich ist einschließlich der Verwendung von Härtungsmitteln, wie vernetzen- den Peroxyden oder durch Bestrahlung, je nach dem, was für die speziellen polymeren Bestandteile geeignet ist. So können die bevorzugten Polyäthylen enthaltenden Mischungen der vorliegenden Erfindung wirksam durch Zugabe geeigneten vernetzenden Peroxyds und ausreichendes Erhitzen zur Aktivierung des Peroxyds durch



dessen thermische Zersetzung gehärtet werden, wie dies z.B. in den US-Patentschriften 2 888 424 und 3 079 370 beschrieben ist.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist anwendbar auf das Vermischen einer Vielzahl polymerer Zusammensetzungen und Produkte für die verschiedensten Anwendungen. Die Erfindung ist jedoch besonders brauchbar beim Vermischen von Polyolefinmaterialien einschließlich Polyäthylen, Blends von Polyäthylen und anderen Polymeren und Copolymeren von Äthylen und anderen polymerisierbaren Materialien. In den US-Patentschriften 2 888 419, 2 888 424, 2 924 559, 2 928 801, 2 991 268, 3 039 989, 3 061 594, 3 148 169, 3 334 080, 3 362 924, 2 494 883 und 3 553 348 sind typische polymere Materialien und Füllstoffe und deren Misch- und Härtungseinrichtungen beschrieben, die im Rahmen der vorliegenden Erfindung brauchbar sind.

409809/0836

Patentansprüche

1. Thermoplastische Mischung aus polymerem Material und Füllstoffteilchen, g e k e n n z e i c h n e t d u r c h teilchenförmige Kohäsionskörper der vermischten Ingredienzen aus polymerem Material und Füllstoff, kombiniert in einem Polyphasensystem diskontinuierlicher Phasen, die einander durchsetzen und diskrete Mischphasen aus polymerem Material und Füllstoff einschließlich schichtförmigem Füllstoff und polymerem Material und Zwischenphasen aus im wesentlichen polymerem Material umfassen.
2. Mischung nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß sie mindestens ein thermoplastisches Polyolefin ausgewählt aus Polyäthylen, Blends von Polyäthylen und anderen Polymeren und Copolymeren von Äthylen und anderen polymerisierbaren Materialien sowie Füllstoffteilchen umfaßt, die kombiniert sind in einem Polyphasensystem einander durchsetzender diskontinuierlicher Phasen, das Mischphasen von Polyolefin und Füllstoff einschließlich schichtförmigem Füllstoff und polymerem Material und Zwischenphasen im wesentlichen aus Polyolefin umfaßt.
3. Mischung nach Anspruch 1 oder 2, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß der Füllstoff in einer Menge von etwa 5 bis 200 Gewichtsteilen pro 100 Gewichtsteile polymeren Materials vorhanden ist.
4. Mischung nach einem der Ansprüche 1-3, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß sie zusätzlich ein darin dispergiertes Vernetzungsmittel umfaßt.

409809/0836

5. Verfahren zum Herstellen der Mischung nach Anspruch 1 oder 3, g e k e n n z e i c h n e t d u r c h die folgenden Stufen:
- a) Vermischen von Teilen thermoplastischen polymeren Materials mit Füllstoffteilchen, während die Oberflächenbereiche der Teile des polymeren Materials schmelzen, wobei der Füllstoff mit den schmelzenden Oberflächenbereichen der polymeren Teile vermischt wird und die erhaltene Mischung aus geschmolzenem polymerem Material und Füllstoff vom Rest der polymeren Teile durch das Vermischen entfernt wird und
  - b) Fortsetzen sowohl des Vermischens der Teile thermoplastischen polymeren Materials mit dem Füllstoff und Schmelzen der Oberflächenbereiche der Teile polymeren Materials mit dem sich daraus ergebenden Vermischen der schmelzenden Oberflächenbereiche und des Füllstoffes und der Entfernung der entstandenen Mischung aus geschmolzenem polymerem Material und Füllstoff von den Teilen polymeren Materials, um ein fortschreitendes Schmelzen und Verschwinden der Teile polymeren Materials zu bewirken, bis die Teile polymeren Materials im wesentlichen geschmolzen sind und der Füllstoff im wesentlichen von dem polymeren Material aufgenommen worden ist, wodurch das polymere Material und der Füllstoff im wesentlichen vermischt sind.
- 
6. Verfahren nach Anspruch 5, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß etwa 5 bis 200 Gewichtsteile Füllstoff mit je 100 Gewichtsteilen polymerem Material vermischt werden.
7. Verfahren nach Anspruch 5, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß etwa 25 bis 150 Gewichtsteile Füllstoff mit jeweils 100 Gewichtsteilen polymerem Material vermischt werden.

409809/0836

8. Verfahren nach Anspruch 6, d a d u r c h g e k e n n - z e i c h n e t , daß der Füllstoff in Form eines feinen Pulvers eingemischt wird.
9. Verfahren nach Anspruch 8, d a d u r c h g e k e n n - z e i c h n e t , daß die Teile polymeren Materials im wesentlichen in einem Größenbereich von etwa 2 bis 8 mm im Durchmesser liegen und daß die Füllstoffteilchen innerhalb eines Größenbereiches von etwa 149 bis etwa 37 Mikron Durchmesser liegen.
10. Verfahren nach Anspruch 5, d a d u r c h g e k e n n - z e i c h n e t , daß das Vermischen von polymerem Material und Füllstoff solange fortgesetzt wird, bis die Mischung zu einer weichen Masse zusammenfließt, die nach dem Abkühlen zu einer brüchigen Masse erstarrt.
11. Verfahren nach Anspruch 10, d a d u r c h g e k e n n - z e i c h n e t , daß die zusammengeflossene und abgekühlte brüchige Masse aus polymerem Material und Füllstoff in Teilchen zerkleinert wird.
12. Verfahren nach Anspruch 11, d a d u r c h g e k e n n - ~~z e i c h n e t , daß die Schritte des Vermischens des poly-~~ meren Materials und des Füllstoffes, bis diese zu einer weichen Masse zusammenfließen, und des Abkühlens zu einer brüchigen Masse und das Zerkleinern der zusammengeflossenen und abgekühlten brüchigen Masse zu Mischungsteilchen wiederholt werden, bis die erhaltene Mischung aus polymerem Material und Füllstoff im wesentlichen homogen ist.
13. Verfahren nach Anspruch 5 zur Herstellung der Mischung nach Anspruch 4, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß die Mischung aus polymerem Material und Füllstoff abgekühlt und ein Vernetzungsmittel zugegeben und in der Mischung dispergiert wird.

409809/0836

14. Verfahren nach Anspruch 13, d a d u r c h g e k e n n -  
z e i c h n e t , daß das Vernetzungsmittel ein Peroxyd  
ist.
15. Verfahren zum Herstellen der Mischung nach Anspruch 1 oder  
3, g e k e n n z e i c h n e t d u r c h folgende Stufen:  
a) Vermischen von Teilen thermoplastischen polymeren Ma-  
terials und Füllstoffteilchen mit hoher Energie und hoher  
Geschwindigkeit und Erhitzen der Oberflächenbereiche der  
Teile polymeren Materials bis mindestens etwa zur Schmelz-  
temperatur des polymeren Materials, wodurch die Ober-  
flächenbereiche der polymeren Teile schmelzen und der  
Füllstoff mit den schmelzenden Oberflächenbereichen der  
polymeren Teile vermischt wird und die entstandene Mi-  
schung aus geschmolzenem polymerem Material und Füllstoff  
von dem Rest der Teile polymeren Materials durch den  
mechanischen Abrieb des Mischvorganges entfernt wird  
und  
b) Fortsetzen des Vermischens mit hoher Energie und bei  
hoher Geschwindigkeit, zusammen mit dem Erhitzen und  
Schmelzen der Oberflächenbereiche der Teile polymeren  
Materials und dem sich daraus ergebenden Vermischen der  
geschmolzenen Oberflächenbereiche mit dem Füllstoff und  
der Entfernung der entstandenen Mischung aus geschmolze-  
nem polymerem Material und Füllstoff, um ein fortschrei-  
tendes Schmelzen und Verschwinden der Teile des polyme-  
ren Materials zu bewirken, bis die Teile im wesentlichen  
vollständig geschmolzen sind und der Füllstoff im we-  
sentlichen vollständig von dem polymeren Material aufge-  
nommen ist, wodurch das polymere Material und der Füll-  
stoff im wesentlichen vermischt sind.
16. Verfahren nach Anspruch 15, d a d u r c h g e k e n n -  
z e i c h n e t , daß 5 bis 200 Gewichtsteile Füllstoff  
mit je 100 Gewichtsteilen polymerem Material vermischt  
werden.

409809/0836

ORIGINAL INSPECTED

17. Verfahren nach Anspruch 15, d a d u r c h g e k e n n - z e i c h n e t , daß etwa 25 bis 150 Gewichtsteile Füllstoff mit je 100 Gewichtsteilen polymerem Material vermischt werden.
18. Verfahren nach Anspruch 16, d a d u r c h g e k e n n - z e i c h n e t , daß der Füllstoff in Form eines feinen Pulvers eingemischt wird.
19. Verfahren nach Anspruch 18, d a d u r c h g e k e n n - z e i c h n e t , daß die Teile polymeren Materials eine Größe im Bereich von etwa 2 bis etwa 8 mm Durchmesser aufweisen und daß die Füllstoffteilchen eine Größe im Bereich von etwa 149 bis etwa 37 Mikron Durchmesser aufweisen.
20. Verfahren nach Anspruch 15, d a d u r c h g e k e n n - z e i c h n e t , daß das Erhitzen der Oberflächenbereiche der Teile polymeren Materials zumindest teilweise durch die Wärme bewirkt wird, die durch die mechanische Reibung der Teile polymeren Materials und der Füllstoffteilchen beim Vermischen mit hoher Energie und Geschwindigkeit erzeugt wird.
21. Verfahren nach Anspruch 20, d a d u r c h g e k e n n - z e i c h n e t , daß die vermischten Teile polymeren Materials und Füllstoffteilchen zusätzlich von einer äußeren Quelle erhitzt werden, um die durch mechanische Reibung der vermischten Teile polymeren Materials und der Füllstoffteilchen erzeugte Wärme zu vermehren.
22. Verfahren zum Herstellen der Mischung nach Anspruch 2, g e k e n n z e i c h n e t d u r c h folgende Stufen:
  - a) Vermischen von mindestens einem teilchenförmigen thermoplastischen Äthylenhaltigen polymeren Material, ausgewählt aus Polyäthylen, Blends von Polyäthylen und anderen Polymeren und Copolymeren von Äthylen und anderen

409809/0836

- polymerisierbaren Materialien, mit Füllstoffteilchen, während die Oberflächenbereiche der Teile äthylenhaltigen polymeren Materials schmelzen, wodurch der Füllstoff mit den schmelzenden Oberflächenbereichen der Teilchen des äthylenhaltigen polymeren Materials vermischt wird und die entstehende Mischung aus geschmolzenem Material und Füllstoff durch das Mischen von dem Rest der Teile aus äthylenhaltigem polymerem Material entfernt wird und
- b) Fortsetzen des Vermischens des teilchenförmigen thermoplastischen äthylenhaltigen polymeren Materials mit dem Füllstoff und des Schmelzens der Oberflächenbereiche der polymeren Teile mit dem sich daraus ergebenden Vermischen der geschmolzenen Oberflächenbereiche und des Füllstoffes und dem Entfernen der entstehenden Mischung aus geschmolzenem Material und Füllstoff, um ein fortschreitendes Schmelzen und Verschwinden der Teile aus äthylenhaltigem polymerem Material zu bewirken, bis diese Teile im wesentlichen vollständig geschmolzen sind und der Füllstoff im wesentlichen von dem polymeren Material aufgenommen wurde, wodurch das äthylenhaltige polymere Material und der Füllstoff im wesentlichen vollständig vermischt sind.

- 
23. Verfahren nach Anspruch 22, d a d u r c h g e k e n n - z e i c h n e t , daß das Vermischen des teilchenförmigen thermoplastischen äthylenhaltigen polymeren Materials und des Füllstoffes durch Vermischen bei hoher Energie und hoher Geschwindigkeit erfolgt, wodurch das Schmelzen der Oberflächenbereiche der Teile des äthylenhaltigen polymeren Materials zumindest teilweise durch die durch mechanische Reibung der Teile äthylenhaltigen polymeren Materials und der Füllstoffteilchen erzeugte Wärme bewirkt wird.
24. Verfahren nach Anspruch 23, d a d u r c h g e k e n n - z e i c h n e t , zur Vermehrung der durch mechanische Reibung beim Vermischen der Teile äthylenhaltigen polymeren Materials und der Füllstoffteilchen erzeugten Wärme die

vermischten Teile aus Äthylenhaltigem polymerem Material und Füllstoffteilchen zusätzlich mit einer externen Wärmequelle erhitzt werden.

25. Verfahren nach Anspruch 24, d a d u r c h g e k e n n - z e i c h n e t, daß etwa 5 bis 200 Gewichtsteile Füllstoff mit je 100 Gewichtsteilen polymerem Material vermengt werden.
  26. Verfahren nach Anspruch 24, d a d u r c h g e k e n n - z e i c h n e t, daß etwa 25 bis 150 Gewichtsteile Füllstoff mit je 100 Gewichtsteilen polymerem Material vermischt werden.
  27. Verfahren nach Anspruch 25, d a d u r c h g e k e n n - z e i c h n e t, daß der Füllstoff in Form eines feinen Pulvers eingemischt wird.
  28. Verfahren nach Anspruch 27, d a d u r c h g e k e n n - z e i c h n e t, daß die Teile aus polymerem Material eine Größe im Bereich von etwa 2 bis etwa 8 mm Durchmesser aufweisen und daß die Füllstoffteilchen eine Größe im Bereich von etwa 149 bis etwa 37 Mikron Durchmesser haben.
- 
29. Verfahren nach Anspruch 27 zur Herstellung der Mischung nach Anspruch 4, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß die Mischung aus polymerem Material und Füllstoff abgekühlt, ein Vernetzungsmittel hinzugegeben und in der Mischung dispergiert wird.
  30. Verfahren nach Anspruch 29, d a d u r c h g e k e n n - z e i c h n e t, daß das Vernetzungsmittel ein Peroxyd ist.
  31. Verfahren zum Herstellen eines metallischen elektrischen Leiters mit einer elektrisch isolierenden Schicht, aus der Mischung nach Anspruch 4, d a d u r c h g e k e n n -



z e i c h n e t , daß die Mischung durch Extrudieren auf den Leiter aufgebracht wird.

32. Verfahren nach Anspruch 31, d a d u r c h g e k e n n -  
z e i c h n e t , daß die Mischung gehärtet wird.'

2332583

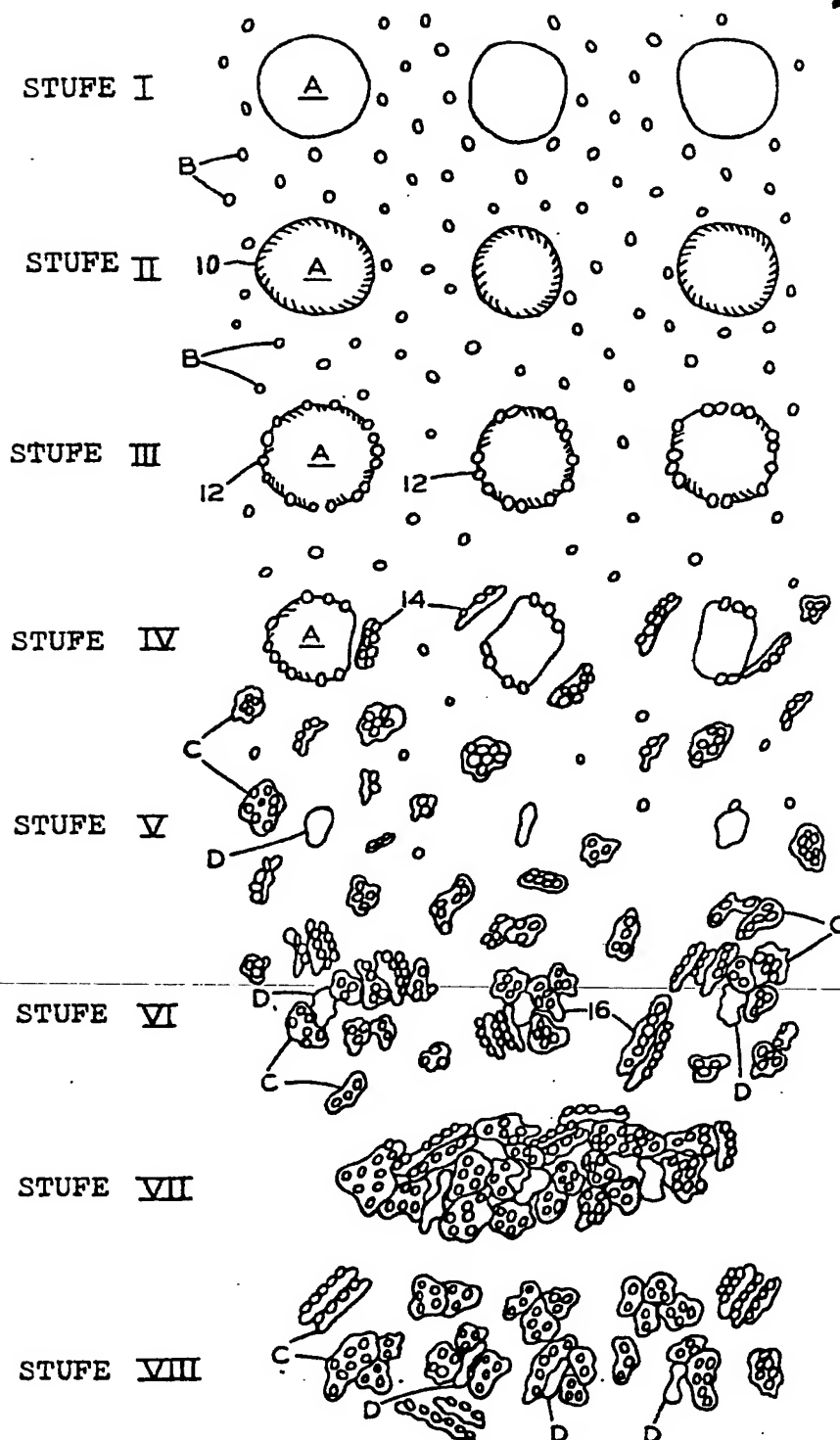


FIG. 1

39a1 1-04 AT:27.6.73 OT:28.2.74

409809/0836

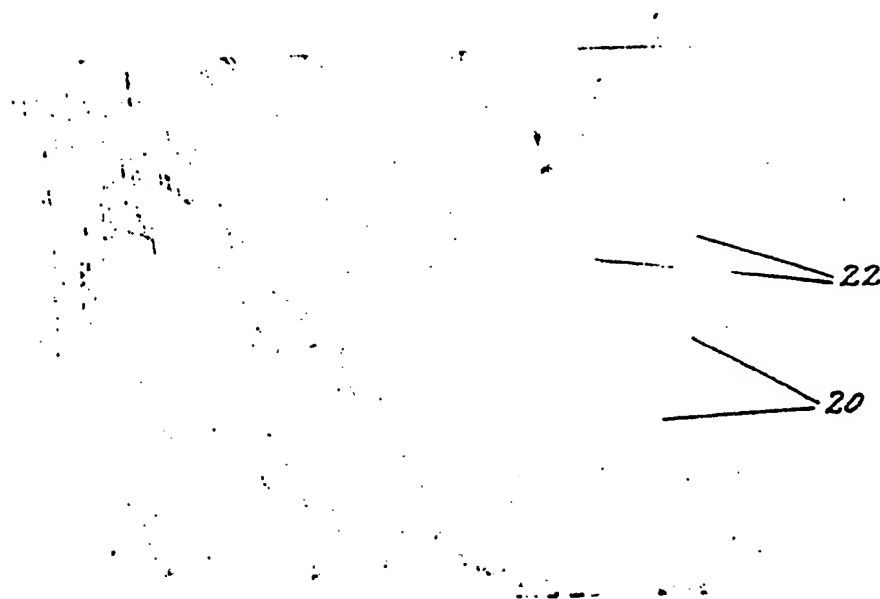


FIG. 2.

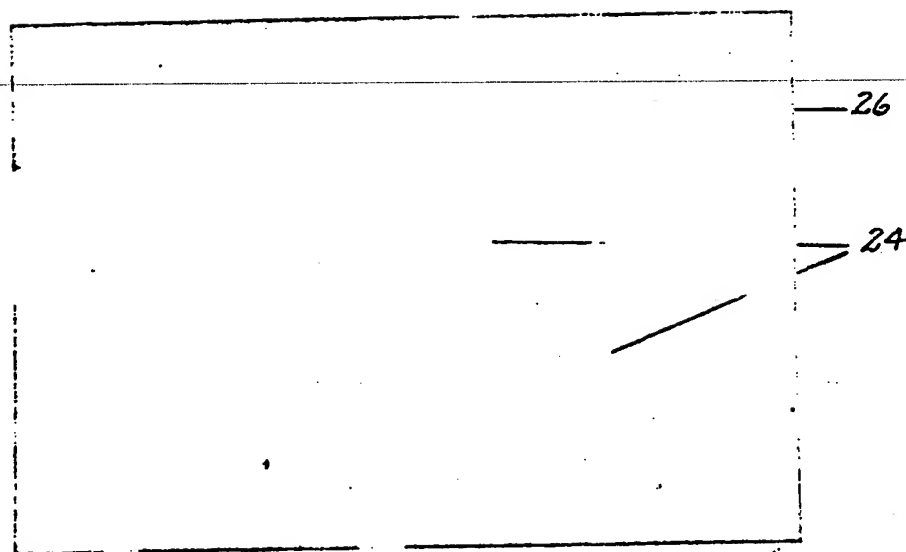


FIG. 3.

409809/0836

BAD ORIGINAL

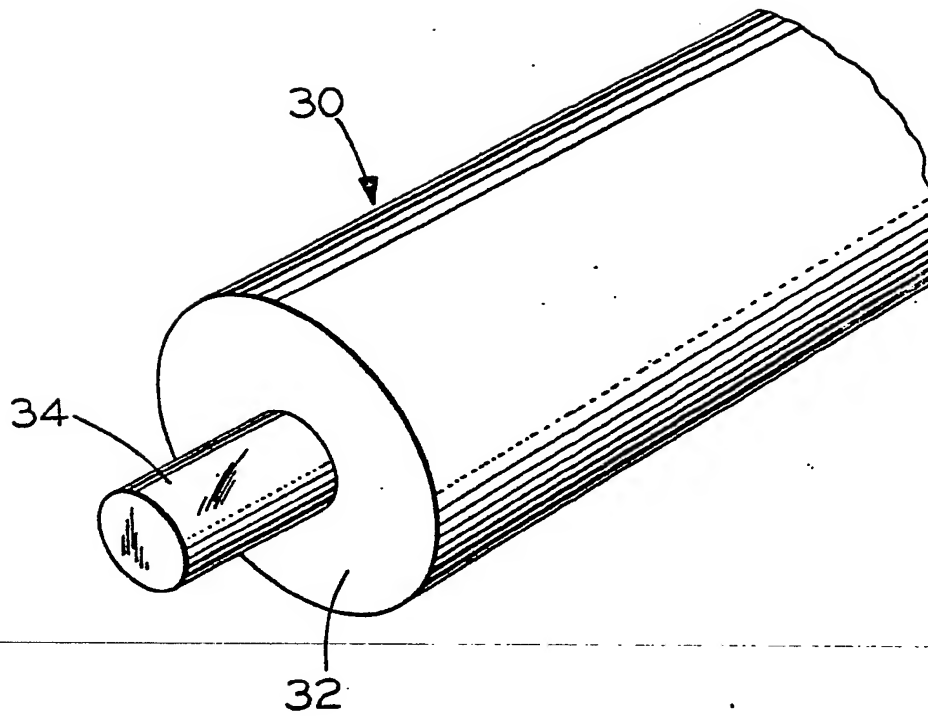


FIG. 4

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**